

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

1. Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken nach einer neuen Methode; von J. Malsch

Besonders in neuester Zeit spielt die Frage nach der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der elektrischen Feldstärke eine große Rolle. Einmal fordert die Dipoltheorie Debyes ein bestimmtes Verhalten der Dielektrizitätskonstanten bei hohen Feldern¹⁾ und zweitens schließt man aus den aus der Debyeschen Theorie abgeleiteten Folgerungen auf das Verhalten wäßriger Elektrolytlösungen. Da die elektrolytischen Ionen infolge ihrer räumlich stark konzentrierten Ladung in ihrer unmittelbaren Nähe sehr starke elektrische Felder hervorrufen, müßten diese Felder die sie umgebenden Moleküle des Lösungsmittels im Sinne der Dipoltheorie beeinflussen.²⁾

Die Arbeiten, die zur Prüfung der Debyeschen Dipoltheorie bisher vorgenommen wurden, gründen sich auf Messungen mit ungedämpften Schwingungen (Schwebungsmethoden). Die erste Arbeit in dieser Richtung rührt von Ratnowsky³⁾ her. Seine Versuche wurden später von Herweg⁴⁾ und Herweg und Pötzsch⁵⁾ weiter als Präzisionsmessungen ausgearbeitet. Alle drei Autoren mußten sich aber bei ihren Messungen auf nicht leitende Substanzen beschränken, und zwar wurde Äthyläther untersucht. Nun zeigt aber gerade der Äthyläther, wie später von Debye⁶⁾ betont wurde, außer

1) P. Debye, Handb. d. Radiologie 6. S. 780. Formel (188').

2) E. Hückel, Phys. Ztschr. 26. S. 105. 1925; H. Sack, Phys. Ztschr. 28. S. 206. 1927.

3) S. Ratnowsky, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. S. 497. 1913.

4) J. Herweg, Ztschr. f. Phys. 3. S. 36. 1920.

5) J. Herweg u. W. Pötzsch, Ztschr. f. Phys. 8. S. 1. 1922.

6) P. Debye, Handb. d. Radiologie 6. S. 780.

seinen Eigenschaften als Dipolfüssigkeit auch noch in verhältnismäßig starkem Maße¹⁾ die Polarisationsseigenschaften, die nicht von den festen Dipolen herrühren. Dieses Zusammenwirken verschiedener Effekte konnte naturgemäß von Herweg nicht analysiert werden, so daß seine experimentell mit außerordentlicher Präzision durchgeführten Messungen, z. B. der Absolutwerte des Dipolmoments, noch Einwände der Theorie zulassen.

Es schien daher wünschenswert, vor allem solche Flüssigkeiten, die die Dipoleigenschaften in besonders hohem Maße zeigen, d. h. Flüssigkeiten mit abnorm hohen Dielektrizitätskonstanten, zu untersuchen. Gerade diese Flüssigkeiten, wie z. B. vor allem das Wasser, zeigen aber z. T. verhältnismäßig eine so große Leitfähigkeit, daß die Benutzung der Methode von Herweg ausgeschlossen war.

Es mußte also eine andere Methode entwickelt werden, die es gestattet, noch bei außerordentlich hohen Feldern Dielektrizitätskonstanten zu messen, selbst wenn die zu untersuchenden Flüssigkeiten noch verhältnismäßig gute Leitfähigkeit besitzen.

Der Weg, wie gut leitende Flüssigkeiten auch bei sehr hohen Feldern untersucht werden können, ist prinzipiell von M. Wien angegeben worden.²⁾ Seine Methode wurde dann später zu einer Präzisionswiderstandsmeßmethode weiter entwickelt.³⁾ Diese Methode bildet auch den Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Kapazitätsmeßmethode.

I. Experimentelle Durchführung der Kapazitätsmeßmethode

1. Versuchsanordnung

Schematisch wird die Versuchsanordnung durch Fig. 1 dargestellt.

Der Kondensator C wird über die Selbstinduktion L und die beiden Widerstände R_1 und R_2 entladen. Parallel zu den Widerständen werden nun Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} geschaltet, die noch weiter unten beschrieben werden. Über die beiden

1) Z. B. verglichen mit Wasser.

2) M. Wien, *Phys. Ztschr.* 23. S. 399. 1922; *Ann. d. Phys.* 73. S. 161. 1924.

3) J. Malsch u. M. Wien, *Ann. d. Phys.* 83. S. 305. 1927.

Koppelungswiderstände ϱ_1 und ϱ_2 war der Kreis I mit dem Empfangskreis, einem Bolometer, vgl. Fig. 6¹⁾, verbunden.

Die Koppelung war also im Gegensatz zur früheren Arbeit galvanisch. Der Vorteil der galvanischen Koppelung gegenüber einer induktiven Koppelung besteht hauptsächlich darin, daß man die Zeiten der Kondensatorentladung durch Herabsetzung der Selbstinduktion noch außerordentlich stark verkürzen kann, so daß man noch bei Stromstoßdauern von etwa $4 \cdot 10^{-8}$ Sek. messen kann.²⁾ Die Versuchsanordnung

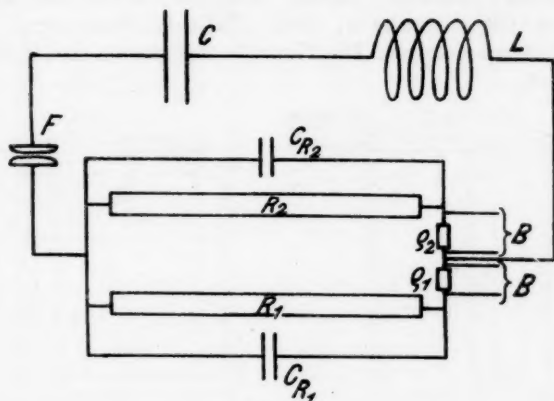


Fig. 1

wurde möglichst symmetrisch aufgebaut; die beiden Zweige mit den Widerständen R_1 und R_2 wurden in gleicher Weise ausgeführt. Die Widerstände bestanden aus Konstantan- oder Manganindrähten von etwa 0,03 mm Durchmesser, die in Glasröhren fest eingekittet waren. In den meisten Fällen wurde mit Widerständen von etwa 100—400 Ohm gearbeitet.

1) Vgl. J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 308/9. Ergänzungen zur Konstruktion vgl. auch S. 848.

2) Die Koppelungsart sowie die Konstanten des Empfängerkreises (Selbstinduktion, Widerstand ev. auch Kapazität) sind auf die Empfindlichkeit der Methode von großem Einfluß. Je nach Wahl dieser Größen tritt z. B. die Wirkung der Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} gegenüber denen der Widerstände R_1 und R_2 mehr oder weniger hervor. Darüber wird an anderer Stelle in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Die Koppelungswiderstände waren wesentlich stärkere und kürzere Konstantan- oder Manganindrähte von etwa 1 Ohm Widerstand. Als Kapazitäten dienten Minosflaschen von der Firma Schott u. Gen., Jena, und Dubilierkondensatoren von der Firma Telefunken, Berlin.¹⁾

Besonderer Wert mußte auf die Ausführung der zu den Widerständen parallel geschalteten Kapazitäten gelegt werden. Zu einem der Widerstände wurde ein Vergleichskondensator geschaltet, zum anderen der Meßkondensator, der bei hoher Feldstärke gemessen wurde. Als Vergleichskondensatoren dienten Ölkondensatoren, teils Plattenkondensatoren, teils Zylinderkondensatoren. Die Plattenkondensatoren sind in Fig. 2 skizziert.

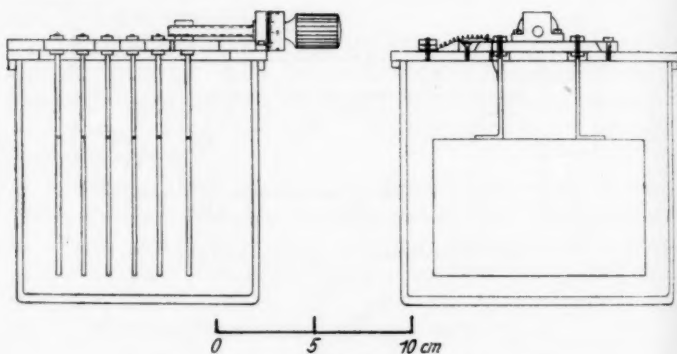


Fig. 2

Einer der Kondensatoren war mit einer Mikrometerschraube versehen. Durch ein entsprechendes Zu- und Abschalten von Platten bzw. durch Einregulierung mit der Mikrometerschraube, die auf einer Schlittenführung angebracht war, konnte die Kapazität sehr genau geändert werden. Der Hauptvorteil der Plattenkondensatoren besteht in der kleinen induktiven Wirkung ihrer Anordnung. Da im ganzen etwa 20 parallel geschaltete Platten verwandt wurden, wurde eben durch ihre

1) Den Firmen Telefunken-Berlin, Siemens & Halske-Berlin und Schott u. Gen.-Jena möchte ich auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung durch Apparate meinen besten Dank aussprechen.

Parallelschaltung die Induktivität sehr herabgesetzt. Aus manchen Gründen vorteilhafter wurden diese Kondensatoren teils durch Zylinderkondensatoren ersetzt, wie sie in der folgenden Skizze abgebildet sind (Fig. 3).

Diese Kondensatoren bestanden aus einem festen äußeren Zylinder und einem beweglichen inneren Zylinder. Der innere Zylinder konnte mit einem Schneckengetriebe axial verschoben werden. Die Messungen mit diesen Kondensatoren

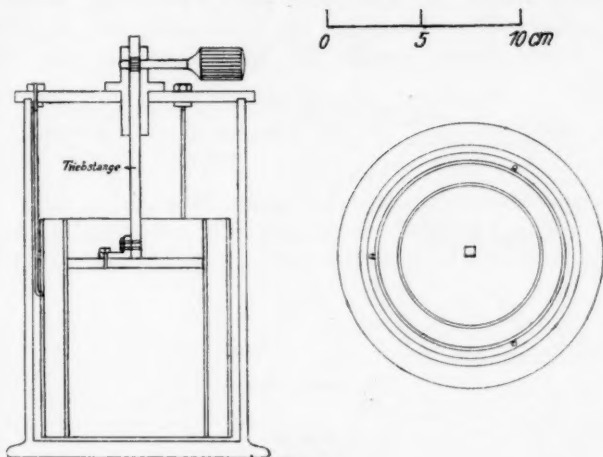


Fig. 3

sind jederzeit gut reproduzierbar. Das Experiment zeigte, daß eine Verschiebung der Kondensatoren gegeneinander und gegen die übrigen Teile der Anordnung keine Änderung in den beobachteten Stromeffekten hervorbrachte.

Da die Methode eine Vergleichsmethode ist, es also nur auf relative Änderungen ankommt, spielt die Kapazität gegenüber der Umgebung nur eine sekundäre Rolle.

Der Meßkondensator wurde auch als Plattenkondensator und als Zylinderkondensator ausgebildet. Der Plattenkondensator, vgl. Fig. 4, bestand einfach aus zwei kreisförmigen Platten, die an den Ecken abgerundet waren und sich in sehr engem Abstand einander gegenüberstanden. Die eine Platte war mit einer Schlittenführung verbunden und konnte mit

Mikrometerbewegung gegen die andere verschoben werden. Die Schwierigkeit beim Bau dieser Kondensatoren bestand darin, daß einmal bei den kleinen Abständen, die z. T. nur zwei Zehntel Millimeter betrugen, die Platten einander genau parallel sein mußten, und zweitens, daß das System mechanisch sehr fest sein muß. Beiden Forderungen wurde bei dem verwandten Gefäß genügt. Einzelheiten sind aus der Fig. 7 zu ersehen. Die Einkittungen bei *A* bestanden aus Siegelack, dagegen waren die Elektroden mit Woodschem Metall in Glasröhren eingeschmolzen. Die Vermeidung des Siegelacks an diesen Stellen brachte die Möglichkeit mit sich, auch

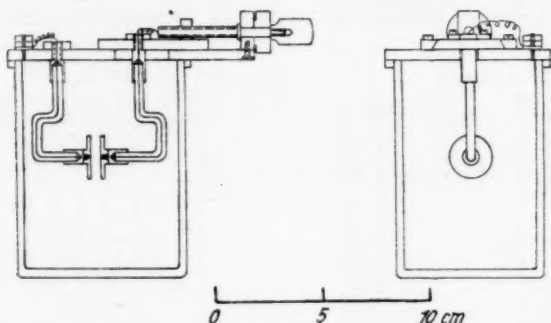


Fig. 4

organische Flüssigkeiten (Äther, Alkohol) zu den Untersuchungen zu verwenden.

Dieses Gefäß wurde später noch durch eine andere Konstruktion ersetzt, bei der sich in noch weit stärkerem Maße hohe Stabilität und ein gleichmäßiges Feld erzielen ließen (vgl. Fig. 5). Die Kondensatoren waren Zylinderkondensatoren. Als innerer Zylinder diente ein genau abgedrehter Messingzylinder, auch der äußere Zylinder war genau abgedreht. Die mechanische Verbindung beider Teile geschah durch Einkitten von Glasbügeln mit Hilfe von Woodschem Metall.

Während des Einkittens wurden durch den Schlitz zwischen innerem und äußerem Zylinder mehrere Drähte von genau dem Durchmesser des Schlitzes gespannt, so daß eine genau zentrische Einstellung beider Zylinder gewährleistet war.

Die Zylinderkondensatoren konnten ohne Mühe in allen Größen hergestellt werden. Die Maße der von mir benutzten Kondensatoren waren z. B. die folgenden:

Nr.	\varnothing mm	a mm	h mm
1	15	0,2	35
2	15	0,1	35
3	8	0,2	23
4	8	0,2	17
5	5	0,2	12,5
6	8	0,8	10
7	8	0,4	5
8	4	0,1	7

\varnothing = Durchmesser des inneren Zylinders,

a = Abstand der Elektroden,

h = Höhe des Zylinders.

Die Kondensatoren wurden teilweise, um zur Erhöhung der Durchschlagfestigkeit eine ganz glatte Oberfläche zu erzielen, vernickelt oder versilbert. Die Zylinderkondensatoren haben

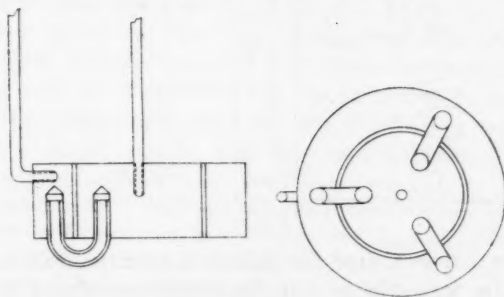


Fig. 5

außerdem den Plattenkondensatoren gegenüber den erheblichen Vorteil, daß ihre elektrische Beanspruchung symmetrisch ist, so daß mechanische Deformationen infolge der elektrischen Kräfte nicht zu befürchten sind.

Die ganze Versuchsanordnung konnte räumlich sehr stark konzentriert werden, so daß man auch bei ganz kurzen Schwingungen es wenigstens einigermaßen noch mit quasi-stationären Vorgängen zu tun hatte.

Die Baretteranordnung war durch ein großes Blech von direkten Einwirkungen von seiten des Hauptkreises abgeschirmt, im übrigen wurde sie möglichst dicht hinter der Anordnung des Hauptkreises aufgestellt. Die Zuleitungen zum Baretter wurden ganz dicht aneinander geführt, was eine Verkleinerung der Selbstinduktion zur Folge hatte. Es zeigt sich nämlich sowohl theoretisch als auch experimentell, daß bei der direkten Koppelung die Empfindlichkeit der Kapazitätsmeßmethode um

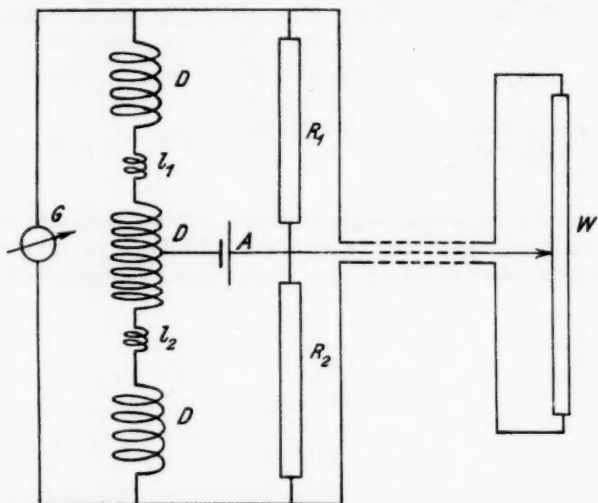


Fig. 6

so größer ist, je kleiner die Selbstinduktion im Baretterkreis wird.¹⁾ Im wesentlichen war die Baretteranordnung dieselbe wie sie früher beschrieben worden ist.²⁾ An Stelle der Feinregulierung des Brückenzeuges, die dort mit einem von Zeiss konstruierten Apparate vorgenommen wurde, trat indessen ein in der Weise der Fig. 6 veränderlicher, sehr großer zu den Vergleichswiderständen parallel geschalteter Widerstand von etwa 20000 Ohm.

Diese Anordnung hat den Vorteil, daß sie vom Beob-

1) Die Begründung dafür wird später gegeben werden.

2) J. Malsch und M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 308/9. 1927.

achtungsplatze aus reguliert werden kann. Dabei spielt der Übergangskontakt zur Regulierung des parallel geschalteten Widerstandes wegen seines hohen Ohmwertes keine Rolle. Die Baretterlämpchen wurden unter etwa 20 Lämpchen ausgewählt und zeigten eine außerordentlich genau gleiche Charakteristik. Die Verschiedenheit der Absolutwerte der Widerstände betrug nicht mehr als ungefähr 2 Prozent. Die außerordentlich große Gleichheit der Lämpchen bringt den großen Vorteil mit sich, daß man sich bei den Messungen auf Beobachtungen nach der absoluten Nullmethode beschränken kann.¹⁾

2. Ausführung der Messungen

Wie die Messungen im einzelnen verlaufen, und auf welche Umstände man im Verlauf der Messungen besonders zu achten hat, soll im folgenden beschrieben werden. Zunächst geben wir eine allgemeine Beschreibung einer Meßreihe, dann folgen Zahlenbeispiele und zum Schluß sollen die Fehlerquellen besprochen werden.

Bevor man die Kapazitäten in den Kreis I einschaltet, muß man nachsehen, wie weit bereits beim Einschalten der Widerstände eine Kompensation der Ausschläge erreicht wird, und wie groß die Empfindlichkeit der Anordnung in bezug auf Widerstandsänderungen ist. Bei der Einstellung muß man besonders darauf achten, daß auch die Leitungen von den Koppelungswiderständen zu den Baretterlämpchen einander genau entsprechen, denn die Empfindlichkeit hängt stark von der Selbstinduktion und dem Widerstand des Sekundärkreises ab. Die Einstellung des Galvanometers auf Null, die an sich schon bei gleichen Widerständen im Hauptkreis (beide abgeglichen auf weniger als ein Promille) und bei gleichen Koppelungswiderständen nahezu erreicht ist, wird durch leichtes Verbiegen der Zuleitungsdrähte zu den Bolometerlampen, also durch kleine Änderungen der Selbstinduktion im Bolometerkreis, leicht vollständig erreicht. Selbstverständlich muß man dabei die Zuleitungen stabil machen.

Wir stellen also zunächst bei kleiner Schlagweite unsere Anordnung so ein, daß der Ausschlag des Galvanometers ver-

1) Vgl. auch J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 311. 1927.

schwindet. Schalten wir nun parallel zu den Widerständen R_1 und R_2 die beiden Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} , so kann, selbst wenn beide Kapazitäten einander genau gleich sind, dennoch ein kleiner Ausschlag erfolgen, der von der Verschiedenheit der Selbstinduktionen der Zuleitungen zu den beiden Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} herrührt. Dieser Ausschlag wurde einfach durch eine kleine Abänderung des Vergleichskondensators C_R beseitigt. Nach diesen vorbereitenden Versuchen variieren wir jetzt nur die Größe der Funkenstrecke, indem wir alle anderen Größen konstant halten. Es ist nun nicht immer der Fall, daß mit wachsender Funkenspannung, d. h. auch mit steigender Belastung der Bolometerlampen, die Nulleinstellung des Galvanometers erhalten bleibt. Sehr oft tritt vielmehr bei höherer Spannung eine, wenn auch sehr kleine Änderung der Nullage ein. Es läßt sich leicht experimentell (etwa durch Vertauschen der Lämpchen) zeigen, daß dieser Ausschlag nicht von etwaigen Änderungen des Primärkreises herrührt, sondern daß er eine Folge der verschiedenen Belastung der Bolometerlämpchen, die sich bei starker Belastung in ihrer Empfindlichkeit anders verhalten, als bei schwacher Belastung, ist.¹⁾ Diese Änderung der Nullage des Galvanometers wurde so berücksichtigt, daß für jede Funkenspannung zunächst Vergleichsmessungen der Widerstände R_1 und R_2 ausgeführt wurden. Auf die bei den verschiedenen Spannungen auftretenden kleinen Restausschläge des Galvanometers wurden dann die Kapazitätsmessungen bezogen.²⁾ Die eigentlichen Kapazitätsmessungen wurden dabei in ähnlicher Weise wie früher die Widerstandsmessungen ausgeführt.³⁾ Es wurde der Galvanometeraussschlag bei verschiedenen sich wenig (etwa 1 Proz.) voneinander unterscheidenden Vergleichskapazitäten beobachtet und durch Interpolation der genaue Wert der Vergleichskapazität, der dem oben besprochenen

1) Im Falle sehr genau gleicher Lämpchen, wie ich sie in der Hauptsache verwenden konnte, ändert sich die Nulleinstellung nicht mehr, als etwa 2—5 Zehntel Promille Widerstandsänderung im Hauptkreise entsprechen würde.

2) Beim Zuschalten der Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} zu den Widerständen R_1 und R_2 ändern sich die Galvanometeraussschläge nicht so stark, daß dadurch eine Änderung der Nulleinstellung des Galvanometers hervorgerufen werden könnte.

3) J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 310/11. 1927.

kleinen Restausschlag entspricht, ermittelt. Dabei wurde zur Kontrolle nicht nur bei zwei Stellungen der Vergleichskapazität, sondern bei drei oder vier Stellungen gemessen. Wie diese Ausführungen im einzelnen zu verstehen sind, wird aus dem folgenden hervorgehen.

3. Beispiele von Meßreihen

Als Beispiele seien jetzt verschiedene Meßreihen angegeben, die zugleich einen Überblick über die auftretenden Fehlerquellen und die zu erreichende Genauigkeit geben.

Vorausgeschickt sei noch die Prüfung der Empfindlichkeit der Anordnung gegenüber Widerstandsmessungen, die zur Kontrolle der Meßgenauigkeit meistens den Kapazitätsmessungen vorausging.

Wir wählen ein Beispiel mit kurzer Stromstoßdauer:

$$T = 2\pi\sqrt{LC} = 3 \cdot 10^{-7}, \quad L = 0,6 \cdot 10^4 \text{ cm},$$

$$C = 400 \text{ cm},$$

$$R_1 = R_2 = 180 \text{ Ohm},$$

$$F = 5,5 \text{ mm},$$

$$\rho = \text{Koppelungswiderstand} = 2,83 \text{ Ohm}.$$

Schalten wir die Widerstände R_1 und R_2 in den Schwingungskreis ein, so erhalten wir als Galvanometerausschläge:

1. R_1 verglichen mit R_2 :

$$-2, -1, -2, -3, -2, -3, -2, -4, -4, -1, -3$$

$$\text{Mittel: } = -2,5.$$

Wir vermehren jetzt den Widerstand R_1 um 0,15 Ohm. Dann ergibt die Messung:

2. $R_1 + 0,15 \text{ Ohm}$, verglichen mit R_2 :

$$-1, 0, +1, +1, 0, 0, +1, 0$$

$$\text{Mittel: } +0,2.$$

Ferner ergeben die Messungen:

3. $R_1 + 0,42$, verglichen mit R_2 :

$$+6, +4, +5, +3, +3, +5, +2, +5$$

$$\text{Mittel: } +4,1.$$

Aus Reihe 1 und 3 folgt, daß einer Widerstandsänderung um 1 Ohm eine Änderung des Galvanometerausschlags um 16 Skalenteile entspricht. Den Wert des Widerstands R , der

dem Ausschlag Null entspricht, können wir nun sehr genau aus den Galvanometerausschlägen berechnen. Es ergibt sich

$$\text{aus 1: } R = 180 + \frac{2,5}{16} = 180,16 \, \Omega,$$

$$\text{aus 2: } R = 180 + 0,15 - \frac{0,2}{16} = 180,14 \, \Omega,$$

$$\text{aus 3: } R = 180 + 0,42 - \frac{4,1}{16} = 180,16 \, \Omega.$$

Jedoch ist die Berechnung der Widerstände aus den Galvanometerausschlägen nur möglich für kleine Ausschläge, da für große Ausschläge keine Proportionalität mehr besteht, insbesondere auch, weil dann die Ausschläge nach der positiven und der negativen Seite ungleich werden.

Als Beispiele vollständiger Kapazitätsmeßreihen, bei denen alle möglichen Fehlerquellen vermieden sind, geben wir eine Beobachtungsreihe am Wasser und eine am Glycerin als Dielektrikum wieder. Die beobachteten Einzelausschläge des Galvanometers sind nicht mit aufgeführt. Die Mittelwerte wurden aus etwa 10–20 Einzelbeobachtungen, ähnlich wie bei der vorhergehenden Reihe gewonnen.

Meßreihe I: *Wasser*:

$$C = 3200 \text{ cm},$$

$$L = 3 \cdot 10^3 \text{ cm},$$

$$R = 315 \text{ Ohm},$$

$$W = 7500 \text{ Ohm} = \text{Widerstand in der zu messenden}$$

Kapazität C_{R_2} ,

$$C_{R_1} = 210 \text{ cm (Zylinderkondensatoren Fig. 3).}$$

Meßkondensator: Zylinderkondensator wie Fig. 5

$$a = 0,4 \text{ mm}, \quad h = 5 \text{ mm}, \quad \varnothing = 8 \text{ mm}.$$

Tabelle 1

Funken- strecke f	Galvanometerausschlag				Wert der kom- pensierenden Kapazität	Kapazitäts- änderung	
	beim Ver- gleich von R_1 u. R_2	bei den Vergleichskondensatoren				in cm	in %
		C_{R_1}	$C_{R_1} - 1,7 \text{ cm}$	$C_{R_1} - 3,4 \text{ cm}$			
1 mm	+0,2	+2,0	-0,9	-3,8	$C_{R_1} - 1,0 \text{ cm}$	—	—
2 „	+1,6	+7,2	+1,0	-5,5	$C_{R_1} - 1,5 \text{ „}$	-0,5	-0,2
3 „	-0,2	+12,3	+0,1	-11,9	$C_{R_1} - 1,7 \text{ „}$	-0,7	-0,3
4 „	+1,0	+24,0	+2,0	Funken- durchschlag	$C_{R_1} - 1,8 \text{ „}$	-0,8	-0,4

Meßreihe II: *Glycerin*:

$$C = 3200 \text{ cm},$$

$$L = 0,6 \cdot 10^4,$$

$$R = 315 \text{ Ohm},$$

$$C_{R_1} = 158 \text{ cm}.$$

Meßkondensator wie im vorigen Beispiel.

Tabelle 2

Funken- strecke in mm	Vergleichs- kondensator	Kapazitätsänderung	
		in cm	in %
1	—	—	—
2	$C_{R_1} - 1,0 \text{ cm}$	-1,0	-0,6
3	$C_{R_1} - 1,0 \text{ „}$	-1,0	-0,6
4	$C_{R_1} - 0,3 \text{ „}$	-0,3	-0,2
5	C_{R_1}	0	0
6	Durchschlag	—	—

Die maximalen Änderungen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit.

Die folgenden Messungen sollen das Auftreten einer mitunter außerordentlich störenden Fehlerquelle illustrieren. Bei größerer Leitfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit macht sich nämlich die Änderung der Leitfähigkeit mit der Feldstärke, wie sie von M. Wien beobachtet wurde¹⁾, in den Messungen bemerkbar, sofern der Widerstand der Meßkapazität nicht mehr als etwa den hundertfachen Betrag des eigentlichen Widerstandes betrug.²⁾ Diese Leitfähigkeitsänderung macht sich in der Messung als eine scheinbare Vergrößerung der Kapazität geltend, denn da nach M. Wien mit wachsender Feldstärke der Widerstand abnimmt, wird der gemessene Stromeffekt vergrößert und die kompensierende Vergleichskapazität muß also vergrößert werden. Selbst bei destilliertem Wasser konnten diese Effekte beobachtet werden. Der Nachweis, daß es sich hier tatsächlich um eine Leitfähigkeitserscheinung handelt, wird mit den beiden folgenden Meßreihen erbracht. Durch Verunreinigung war die

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 327. 1927.

2) Dabei hängt die Leitfähigkeitswirkung auch noch von den andern Parametern des Schwingungskreises ab. Vgl. hierzu die folgenden theoretischen Ausführungen.

Leitfähigkeit des Wassers im Fall der Meßreihe IV etwa doppelt so groß wie im Fall der Meßreihe III. In beiden Fällen waren alle übrigen Versuchsbedingungen möglichst genau dieselben. In Reihe IV macht sich der Effekt in der Tat vielmehr bemerkbar, wie in Meßreihe III. Wie wir später sehen werden, stimmt der Betrag der Änderungen auch mit den theoretischen Überlegungen über die Empfindlichkeit der Methode überein. Das oben gegebene Beispiel Reihe I unterscheidet sich von der folgenden Reihe nur durch Änderung der Selbstinduktion. Die Auswertung und Diskussion der Reihen erfolgt in einem späteren Abschnitt.

Meßreihe III: *Wasser*:

$$C = 3200 \text{ cm},$$

$$L = 2 \cdot 10^4 \text{ cm},$$

$$R = 315 \text{ Ohm},$$

$$W = 7500 \text{ Ohm},$$

$$C_{R_1} = 300 \text{ cm (Plattenkondensatoren und 1 Zylinderkondensator)}.$$

Meßkondensator: Zylinderkondensator

$$a = 0,4 \text{ mm}, \quad h = 5 \text{ mm}, \quad \theta = 8 \text{ mm}.$$

Tabelle 3

Funken- strecke in mm	Änderung von C_{R_1}	
	cm	%
1	0,0	—
2	0,0	0,0
3	1,0	0,3
4	1,4	0,5
5	2,4	0,8

Meßreihe IV: $W = 4600 \Omega$.

Tabelle 4

Funken- strecke in mm	Kapazitätsänderung	
	cm	%
1	0,0	—
2	1,0	0,3
3	4,1	1,2
4	7,1	2,0
5	10,8	3,1

In dieser Meßreihe waren die Größen C , L , R und der Meßkondensator dieselben wie in Reihe III. Dagegen war $W = 4600$ Ohm und infolgedessen mußte der Vergleichskondensator vergrößert werden: $C_R = 350$ cm. In beiden Fällen erfolgte der Durchschlag bei 6 mm Funkenstrecke.

4. Meßgenauigkeit und Fehlerquellen

Die soeben angeführten Beispiele zeigen, wie genau man mit dieser Methode Kapazitäten messen kann. Wichtig ist diese Kapazitätsmeßmethode einmal dann, wenn die Kapazitäten zugleich stark als Widerstände wirken, und zweitens, wenn es darauf ankommt, Kapazitäten bei hohen Feldstärken zu messen. Die Meßgenauigkeit beträgt für unsere spezielle Anordnung, wie ein Blick auf die vorhergehenden Meßreihen lehrt, einige Promille, sie hängt natürlich von der Wahl der Parameter des Schwingungskreises ab. Für Widerstandsmessungen beträgt die Meßgenauigkeit etwa 1 Zehntel Promille, woraus eine Kapazitätsmeßgenauigkeit von einigen Promille auch theoretisch zu erwarten ist, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgehen wird.

Die Hauptunsicherheiten in den Messungen rühren, wie die vorhergehenden Meßreihen zeigen, von dem Einfluß der Leitfähigkeit her. Da sich diese Fehlerquelle gut theoretisch übersehen läßt, wollen wir sie im folgenden Abschnitt ausführlich behandeln. Als Kriterium, ob ein Widerstandseffekt in den Messungen vorhanden ist, kann immer der Vergleich des gemessenen Vergleichskondensators mit dem berechenbaren Meßkondensator dienen. Stimmen beide Werte überein, so ist kein Widerstandseffekt zu erwarten, ist hingegen der Vergleichskondensator größer als der Meßkondensator, so tritt der Widerstandseffekt auf.¹⁾

In viel geringerem Maße macht sich die Verschiedenheit der Baretterlämpchen bemerkbar. Außerdem sind die Grenzen der Methode gegeben durch die Inkonzanz des Funkens, die sich bei dieser Nullmethode erst als Fehler zweiter Ordnung bemerkbar macht. Ferner muß darauf geachtet werden, daß keine Sprühwirkungen auftreten. Da nämlich die Vergleichswiderstände Drahtwiderstände waren, mußten außerordentlich dünne Drähte verwendet werden. Bei der Anordnung der

1) Vgl. S. 862.

Kapazitäten ist darauf zu achten, daß irgendwelche Wirkungen der Zweige, in denen die Kapazitäten liegen, auf die Widerstände vermieden werden. Experimentell läßt sich dieses leicht kontrollieren, indem man prüft, wie weit eine räumliche Umordnung der einzelnen Teile der Versuchsanordnung eine Änderung der Bolometereinstellung zur Folge hat. Eine weitere Fehlerquelle ist die Wirkung der Selbstinduktion der Zuleitungen zum Vergleichs- bzw. Meßkondensator, die sich prinzipiell nicht vermeiden läßt. Wenn diese Selbstinduktionen, die sich indessen nur bei den höchsten Frequenzen bemerkbar machen, auch sehr klein sind, so können sie doch eine Anwendung der Methode als genaue absolute Kapazitätsmeßmethode bei sehr kurzen Zeiten verhindern.

II. Theoretische Betrachtungen zur Kapazitätsmeßmethode

1. Berechnung der zur Beobachtung gelangenden Integraleffekte und ihrer Diskussion

Einfluß der Leitfähigkeit der Flüssigkeiten auf die Messung

In diesem Abschnitt wollen wir prüfen, wie weit Theorie und Experiment miteinander übereinstimmen, und daran anschließend die Fehlerquellen theoretisch berechnen und ihre

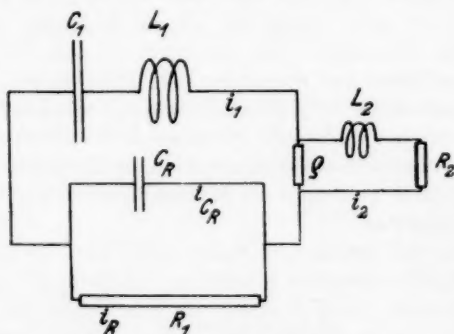


Fig. 7

Wirkung diskutieren. Wir beschränken uns bei den folgenden Betrachtungen auf die ganz speziell in unserer Versuchsanordnung vorliegenden Verhältnisse, eine ausführliche Betrachtung der „Einfunkenmethode als Meßmethode“ wird später gegeben

werden. Die Koppelung nehmen wir extrem lose an, so daß Rückwirkungen des Bolometerkreises auf den Hauptkreis unberücksichtigt bleiben können. Als Differentialgleichung haben wir dann die Gleichung:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{1}{C_1} \int i_1 dt + R_1 \cdot i_R + L_1 \frac{di_1}{dt} = 0, \\ R_1 i_R = \frac{1}{C_R} \int i_{CR} dt, \\ i_R + i_{CR} = i_1, \end{cases}$$

entsprechend dem Schaltschema der Fig. 7, oder mit:

$$(1a) \quad \begin{cases} i_1 = i_R + R_1 C_R \frac{di_R}{dt} \\ \frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{1}{R_1 C_R} \frac{di_1}{dt} + \frac{1}{L_1} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_R} \right) i_1 \\ \quad + \frac{1}{L_1 C_1 R_1 C_R} \int i_1 dt = 0. \end{cases}$$

Dieselbe Gleichung gilt auch für i_R .

Dazu gilt für den gekoppelten Kreis:

$$(2) \quad \varrho i_1 + R_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} = 0$$

mit den Bedingungen bei extrem loser Koppelung:

$$\varrho \ll R_2, \quad \varrho i_2 \ll L_2 \frac{di_2}{dt}.$$

Wir nehmen dabei an, daß der Blockkondensator, der im Baretterkreis zur Absperrung des Barettergleichstroms stets vorhanden sein muß, als unendlich groß angesehen werden darf, so daß wir die Spannung am Blockkondensator vernachlässigen können. Dann erhalten wir aus den beiden Gleichungen (1) und (2) die Differentialgleichung für den Strom i_2 , die bei extrem loser Koppelung gilt:

$$(3) \quad \begin{cases} \int i_2 dt + \left[\frac{L_2}{R_2} + R_1 (C_1 + C_R) \right] i_2 \\ \quad + \left[L_1 C_1 + \frac{L_2}{R_2} (C_1 + C_R) R_1 \right] \frac{di_2}{dt} \\ \quad + L_1 C_1 \left(\frac{L_2}{R_2} + R_1 C_R \right) \frac{d^2 i_2}{dt^2} \\ \quad + L_1 C_1 R_1 C_R \frac{L_2}{R_2} \frac{d^3 i_2}{dt^3} = 0. \end{cases}$$

Dazu gelten für direkte Koppelung die Anfangsbedingungen:

für $t = 0$:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{C_1} \int i_1 dt = -V, \quad \int i_2 dt = \frac{q}{R_2} C_1 V, \\ i_1 = 0, \quad i_2 = 0, \\ \frac{d i_1}{dt} = + \frac{V}{L}, \quad \frac{d i_2}{dt} = 0, \\ \frac{d^2 i_2}{dt^2} = \frac{q}{L_1 L_2} \cdot V. \end{array} \right.$$

Für $t = \infty$ verschwinden alle Größen.

Mit Hilfe dieser Werte lassen sich nun nach einem Verfahren von Macku¹⁾ die Integraleffekte ausrechnen. Indem wir die Gleichung (3) der Reihe nach mit

$$i_2, \quad \frac{d i_2}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{d^2 i_2}{dt^2}$$

multiplizieren und von Null bis unendlich integrieren, erhalten wir unter Benutzung von (4) ein System von drei Gleichungen mit den Unbekannten

$$\int_0^\infty i^2 dt, \quad \int_0^\infty \left(\frac{d i}{dt} \right)^2 dt, \quad \int_0^\infty \left(\frac{d^2 i}{dt^2} \right)^2 dt.$$

Die Auflösung dieses Systems nach $\int_0^\infty i^2 dt$ ergibt:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_0^\infty i^2 dt = \frac{1}{2} \frac{q^2}{R_2^2} \frac{V^2 C_1}{R_1} \\ \cdot \frac{R_1^2 C_R^2 \left(\frac{L_2}{R_2} + R_1 C_R \right) + \left\{ L_1 C_1 \left(\frac{L_2}{R_2} + R_1 C_R \right) + \left(\frac{L_2}{R_2} \right)^2 R_1 C_1 \right\}}{\left\{ \left(\frac{L_2}{R_2} \right)^2 \left(\frac{L_2}{R_2} + R_1 (C_1 + C_R) \right) + L_1 C_1 \left(\frac{L_2}{R_2} + R_1 C_R \right) \right\}} \end{array} \right.$$

Setzen wir in dieser Formel $\frac{L_2}{R_2} = 0$, so erhalten wir:

$$(5a) \quad \int_0^\infty i^2 dt = \frac{1}{2} \frac{q^2}{R_2^2} \frac{V^2 C_1}{R_1} \left(1 + \frac{R_1^2 C_R^2}{L_1 C_1} \right).$$

Wir wollen jetzt mit der vereinfachten Formel (5a) rechnen. Sie setzt voraus, daß die Bedingungen erfüllt sind:

1) B. Macku, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 2. S. 251. 1909.

$$(5b) \quad \begin{cases} 1. \quad \frac{L_2}{R_2} \ll R_1 C_R \\ 2. \quad \left(\frac{L_2}{R_2}\right)^2 \ll L_1 C_R. \end{cases}$$

Für die meisten Fälle können wir diese Bedingungen als erfüllt ansehen, nur für ganz kurze Stromstöße müssen wir auf die vollständige Formel (5) zurückgreifen. Jetzt können wir die relativen Änderungen des Stromeffektes bei kleinen Widerstandsänderungen oder kleinen Kapazitätsänderungen abschätzen und damit in der Messung verfolgen, wie weit eine Kompensation der Kapazität etwa durch Änderung des Widerstandes im Parallelkreis erzielt werden kann.

Wir erhalten bei einer kleinen Widerstandsänderung aus (5a):

$$\left(\frac{\Delta J}{J}\right)^* = - \left(1 - \frac{R_1^2 C_R}{L_1} \frac{C_R}{C_1}\right) \frac{\Delta R_1}{R_1}$$

bei einer kleinen Kapazitätsänderung ΔC_R :

$$\left(\frac{\Delta J}{J}\right)^{**} = 2 \frac{R_1^2 C_R}{L_1} \frac{C_R}{C_1} \frac{\Delta C_R}{C_R}.$$

Setzen wir etwa

$$\begin{aligned} L_1 &= 2 \cdot 10^4 \text{ cm}, \\ C_1 &= 3200 \text{ cm}, \\ R_1 &= 300 \text{ Ohm}, \\ C_R &= 300 \text{ cm}, \\ R_2 &= 8 \text{ Ohm}, \\ L_2 &= \text{kleiner als } 100 \text{ cm}, \end{aligned}$$

entsprechend dem Beispiel 3 des Abschnitts I, 3, so sehen wir zunächst, daß die beiden Bedingungen (5a) erfüllt sind. Ferner wird

$$\left(\frac{\Delta J}{J}\right)^* = -0,86 \cdot \frac{\Delta R_1}{R}, \quad \left(\frac{\Delta J}{J}\right)^{**} = 0,28 \cdot \frac{\Delta C_R}{C_R}.$$

Es entspricht also einer Kapazitätsänderung um 1 Proz. eine Widerstandsänderung um 3,3 Promille.

Bei den Messungen sind wir nun so vorgegangen, daß zwar eine kleine Widerstandsänderung verglichen wurde mit einer kleinen Kapazitätsänderung, aber die Schaltung war nicht die einfache Schaltung der Fig. 7. Wir müssen nach dem Schaltschema Fig. 8 rechnen.

Den Einfluß der Konstanten des Sekundärkreises, den wir in Formel (5) vollständig übersehen, wollen wir jetzt nicht mehr berücksichtigen. Wir nehmen immer an, daß der Ohmsche Widerstand im Sekundärkreis vorherrscht. Dann haben

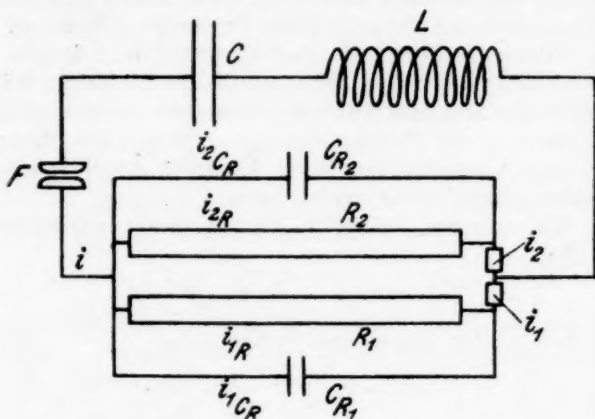


Fig. 8

wir nur die Größe $\int_0^{\infty} i_1^2 dt$ zu berechnen, da jetzt nach Gleichung (2) mit $L_2 = 0$ Proportionalität zwischen i_1 und i_2 besteht. Wir setzen (vgl. Fig. 8):

$$(6a) \quad \begin{cases} i_1 = i_{1R} + i_{1CR}, \\ i_2 = i_{2R} + i_{2CR}, \\ i = i_1 + i_2. \end{cases}$$

Die Differentialgleichung unseres Stromkreises lautet jetzt:

$$(6b) \quad L \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} \int i dt + R_1 i_{1R} = 0.$$

Dabei gilt:

$$(6c) \quad i_{1R} R_1 = i_{2R} R_2 = \frac{1}{C_{R_1}} \int i_{1CR} dt = \frac{1}{C_{R_2}} \int i_{2CR} dt.$$

Setzen wir noch für den Gesamtwiderstand

$$(6d) \quad R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

und für die Gesamtkapazität

$$(6e) \quad C_R = C_{R_1} + C_{R_2},$$

so können wir unsere Differentialgleichung auch schreiben:

$$(7) \quad \int i_1 dt + R(C + C_R)i_1 + LC \frac{di_1}{dt} + LCRC_R \frac{d^2 i_1}{dt^2} = 0,$$

eine Gleichung, die nach Formel (1a) auf Seite 857 auch zu erwarten ist, da die Differentialgleichung für i_1 , i_2 , i , ... usw. dieselbe sein muß.

Die Anfangsbedingungen werden jetzt natürlich andere. Wir haben für $t = 0$:

$$(8) \quad \begin{cases} \int i_1 dt = -\frac{CR}{R_1} V \\ i_1 = 0 \\ \frac{di_1}{dt} = \frac{C_{R_1}}{C_R} \frac{V}{L} \end{cases}$$

denn:

$$\begin{aligned} \int i_{1R} dt &= -\frac{CR}{R_1} V, & \int i_{1C_R} dt &= 0, \\ i_{1R} &= 0, & i_{1C_R} &= 0, \\ \frac{di_{1R}}{dt} &= 0, & \frac{di_{1C_R}}{dt} &= \frac{V}{L} \frac{C_{R_1}}{C_R}. \end{aligned}$$

Wir multiplizieren jetzt die Differentialgleichung einmal mit i_1 und zweitens mit di_1/dt und integrieren von Null bis Unendlich, so wie wir es früher getan haben. Nach Ausführung der Rechnung und Einsetzen der Werte (8) erhält man dann für

$$\int_0^{\infty} i_1^2 dt:$$

$$(9) \quad \int_0^{\infty} i_1^2 dt = \frac{1}{2} \frac{V^2 C}{R_1} \frac{R_2}{R_1 + R_2} \left(1 + \frac{R_1^2 C_{R_1}}{L} \frac{C_{R_1}}{C} \right).$$

Bei der Messung vergleichen wir $\int_0^{\infty} i_1^2 dt$ und $\int_0^{\infty} i_2^2 dt$ und stellen so ein, daß

$$(10) \quad \int_0^{\infty} i_1^2 dt = \int_0^{\infty} i_2^2 dt$$

oder

$$(10a) \quad \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} = \frac{1}{LC} (C_{R_1}^2 - C_{R_2}^2).$$

Aus dieser Formel können wir sogleich übersehen, wie der Meßkondensator bei größerer Leitfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit wirkt. Wir nehmen an, die beiden Hauptwiderstände R_1 und R_2 seien einander gleich und gleich R . Den Widerstand des Meßkondensators nennen wir $W = p \cdot R$ (vgl. Fig. 9).

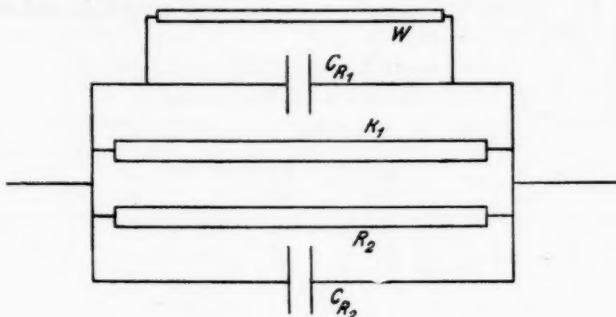


Fig. 9

Dann ist also:

$$(11) \quad \begin{cases} R_1 = \frac{R \cdot W}{R + W} = R \cdot \frac{p}{1 + p} \\ R_2 = R. \end{cases}$$

Gegeben sei jetzt die Kapazität des zu messenden Kondensators C_{R_1} . Wir fragen nach der Größe des Vergleichskondensators $C_{R_2} = q \cdot C_{R_1}$. Wir erhalten sofort aus Gleichung (10a):

$$q = \sqrt{1 + \frac{LC}{R^2 C_{R_1}^2} \frac{2p + 1}{p^2}}.$$

In unseren Beispielen S. 854—855 berechnet sich:

$$C_{R_1} = \frac{81 \cdot \Phi \cdot h}{4a} = 203 \text{ cm}$$

und wir finden:

$$q = \sqrt{1 + 14,1 \frac{2p + 1}{p^2}}.$$

Ist, wie im Falle des Beispiels 4, $p = 14,6$, so wird $q = 1,73$,

also $C_{R_1} = 352$ cm. Ist dagegen, wie in Beispiel 3, $p = 24$, so wird $q = 1,48$ und mithin $C_{R_2} = 301$ cm. Man sieht, daß der Unterschied zwischen C_{R_1} und C_{R_2} sehr beträchtlich sein kann. Die berechneten Werte stimmen vorzüglich mit den beobachteten Werten überein. Da die Methode sehr empfindlich auf kleine Widerstandsänderungen ist, sind diese Widerstandsänderungen die Hauptfehlerquellen in den Kapazitätsmessungen.

Wir betrachten jetzt den Fall, daß sich R_1 , C_{R_1} und C_{R_2} um kleine Beträge ändern. Die Änderungen von R_1 und C_{R_1} werden kompensiert durch die Änderungen von C_{R_2} . Den Zusammenhang erhalten wir durch Differentiation der Gleichung (10a), indem wir R_2 konstant halten. Wir erhalten dann, indem wir W groß gegen R_1 annehmen, und $R_1 = \frac{RW}{R+W}$ setzen:

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} = \frac{C_{R_2}^2}{C_{R_1}^2} \frac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + \frac{LC}{R_1^2 C_{R_1}} \frac{\Delta R_1}{R_1} \\ \quad = \frac{C_{R_2}^2}{C_{R_1}^2} \frac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + \frac{LC}{R^2 C_{R_1} \cdot p} \frac{\Delta W}{W}. \end{cases}$$

Dabei wird R konstant gehalten. Wir können den Anteil $\left(\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}\right)_W$, der von Widerstandsänderungen herrührt, auch schreiben

$$(13) \quad \left(\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}\right)_W = \frac{LCp}{W^2 C_{R_1}^2} \frac{\Delta W}{W}.$$

Bedenken wir nun, daß sich schreiben läßt:

$$W = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{a}{q} \quad \text{und:} \quad C_R = \varepsilon \frac{q}{4\pi a},$$

wenn wir ein homogenes Feld im Meßkondensator voraussetzen und bezeichnen:

λ = Leitfähigkeit,

ε = Dielektrizitätskonstante,

a = Abstand der beiden Elektroden,

q = Querschnitt der beiden Elektroden,

so können wir auch setzen:

$$(13a) \quad \left(\frac{\Delta C_R}{C_R}\right)_W = \frac{LCp(4\pi\lambda)^2}{\varepsilon^2} \frac{\Delta W}{W}.$$

Jetzt sehen wir, daß der Wert $\left(\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}\right)_W$ vor allem von L und C abhängt, dagegen nicht direkt von der Wahl von C_{R_1} , und man erkennt die Schwierigkeit, den Anteil $\left(\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}\right)_W$ in der Kapazitätsänderung zu unterdrücken. Wir werden nämlich in den weiter unten folgenden Ausführungen sehen, daß sowohl der Widerstand der Anordnung, der durch die Wahl von p festgelegt wird, als auch die Kapazität C gewissen Anforderungen genügen muß, damit bei hohen Funkenspannungen auch hohe Spannungen am Meßkondensator auftreten, es darf das Dekrement $\delta = R\sqrt{\frac{C}{L}}$ nicht zu kleine Werte annehmen. Am besten läßt sich noch die Selbstinduktion variieren, die wir nach Formel (13a) möglichst klein wählen. Daß bei Verkleinerung der Selbstinduktion das Dekrement steigt, ist für die Maximalspannung am Meßkondensator nur von Vorteil. Wir erreichen eine Grenze in der Verkleinerung der Selbstinduktion höchstens dadurch, daß die Dauer der Stromstöße so klein werden kann, daß die Methode unsicher wird.

Am Schluß dieses Abschnittes wollen wir noch die Größenordnung des Einflusses der Widerstandsänderungen bei unseren Messungen III und IV abschätzen. In Reihe I hatten wir die Selbstinduktion so klein gewählt, daß ein Widerstandseffekt nicht auftrat. Hier stimmte auch der gemessene Wert des Vergleichskondensators mit dem berechneten Wert des Meßkondensators überein (es ist C_{R_1} gemessen = 210 cm, C_{R_1} berechnet = 203 cm).

Wir erhalten für Reihe III

$$\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} = 2,2 \frac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + 0,6 \frac{\Delta W}{W},$$

für Reihe IV

$$\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} = 3,0 \frac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + 1,0 \frac{\Delta W}{W},$$

und schließlich für Reihe I

$$\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} = 1,0 \frac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + 0,09 \frac{\Delta W}{W}.$$

Wir erkennen, daß für den Fall III und IV der Widerstands-

effekt sehr stark hervortritt. Nehmen wir als Ergebnis der Reihe I an, daß $\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} < 0,01$ gesetzt werden kann, so können wir aus Reihe III und IV größenordnungsmäßig die bei hohen Feldstärken auftretenden Werte $\frac{\Delta W}{W}$ berechnen. Wir finden so $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_{III} \approx 3\%$, $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_{IV} \approx 9\%$. [Diese Werte entsprechen durchaus den Werten, die von M. Wien¹⁾ experimentell gefunden worden sind. Natürlich können diese Werte nur größenordnungsmäßig mit den Werten von M. Wien übereinstimmen.]

2. Strom- und Spannungsverlauf im Meßkondensator

Wir wollen jetzt in der im vorigen Abschnitt angegebenen Weise den Stromverlauf im einzelnen diskutieren, denn die Kenntnis des Stromverlaufes im einzelnen ist notwendig, um den Spannungsverlauf an der Kapazität, die auftretende Maximalspannung und die noch zu definierende wirksame mittlere Spannung angeben zu können. Es ist von vornherein nicht sicher, ob tatsächlich bei einem so komplizierten Strom- und Spannungsverlauf sich die zeitweise an der Kapazität liegende hohe Spannung in ähnlicher Weise bemerkbar macht wie eine kontinuierlich angelegte Gleichspannung. Zur besseren Übersicht über die Verhältnisse dient die folgende Rechnung. Als Differentialgleichung des Hauptschwingungskreises hatten wir schon aufgestellt die Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{d^2 i_R}{dt^2} + \frac{1}{RC_R} \frac{di_R}{dt} + \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C_R} \right) i_R + \frac{1}{LCRC_R} \int i_R dt = 0, \\ \frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{1}{RC_R} \frac{di_1}{dt} + \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C_R} \right) i_1 + \frac{1}{LCRC_R} \int i_1 dt = 0, \end{cases}$$

indem wir die Rückwirkung des aperiodischen Empfangskreises vernachlässigten. Die allgemeine Lösung dieser Gleichungen ergibt

$$(2) \quad \begin{cases} i_R = K_1 e^{\alpha_1 t} + K_2 e^{\alpha_2 t} + K_3 e^{\alpha_3 t}, \\ i_1 = C_1 e^{\alpha_1 t} + C_2 e^{\alpha_2 t} + C_3 e^{\alpha_3 t} \end{cases}$$

mit den Werten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ als Lösungen der Gleichung

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 327. 1927.

$$(2a) \quad \alpha^3 + \frac{\alpha^3}{RC_R} + \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C_R} \right) \alpha + \frac{1}{LCRC_R} = 0$$

und den Konstanten, die sich aus den Anfangsbedingungen ergeben:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} t = 0: \int i dt = -VC: \frac{C_1}{\alpha_1} + \frac{C_2}{\alpha_2} + \frac{C_3}{\alpha_3} = -VC, \\ i = 0, \quad C_1 + C_2 + C_3 = 0, \\ \frac{di}{dt} = +\frac{V}{L}, \quad C_1 \alpha_1 + C_2 \alpha_2 + C_3 \alpha_3 = +\frac{V}{L}. \end{array} \right.$$

Dabei gilt für die Konstanten K_1 , K_2 und K_3 :

$$(4) \quad K_1 = \frac{C_1}{1 + \alpha_1 RC_R}, \quad K_2 = \frac{C_2}{1 + \alpha_2 RC_R}, \quad K_3 = \frac{C_3}{1 + \alpha_3 RC_R}.$$

Man sieht, daß diese Gleichungen außerordentlich kompliziert werden. Wir beschränken uns darum auf den Fall, daß $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ wird. Dann wechselt der Strom sein Vorzeichen während der Entladung nicht. Nach Ausführung der Grenzübergänge erhalten wir dann schließlich

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} i_1 = \frac{8}{9} \frac{V}{R} \frac{t}{3RC_R} \left(1 + \frac{t}{3RC_R} \right) e^{-\frac{t}{3RC_R}}, \\ i_R = \frac{4}{3} \frac{V}{R} \left(\frac{t}{3RC_R} \right)^2 e^{-\frac{t}{3RC_R}}, \end{array} \right.$$

was wir auch schreiben können, indem wir setzen: $\frac{t}{3RC_R} = x$.

$$(5a) \quad \left\{ \begin{array}{l} i_1 = \frac{8}{9} \frac{V}{R} x(1+x)e^{-x}, \\ i_R = \frac{4}{3} \frac{V}{R} x^2 e^{-x}, \end{array} \right.$$

mit den Nebenbedingungen: $\frac{C_R}{C} = \frac{1}{8}$, $\frac{R^2 C_R}{L} = \frac{8}{27}$.

Wir können jetzt den Strom zerlegen und wir sehen, daß sich der Gesamtstrom zusammensetzt

$$1. \text{ aus dem Strom im Widerstand: } i_R = \frac{4}{3} \frac{V}{R} x^2 e^{-x},$$

$$2. \text{ aus dem Strom in der Kapazität: } i_{C_R} = \frac{4}{9} \frac{V}{R} x(2-x)e^{-x}.$$

Die Ströme i_1 und i_R erreichen ein Maximum, um dann dem Wert Null zuzustreben. Die Ströme sind in Fig. 10 aufgezeichnet. Man sieht daraus, daß der Strom i_{C_R} sein Vor-

zeichen wechselt. Die Maximalspannung am Widerstand beträgt demnach: $V_{\max} = \frac{1}{3} e^{-2} V = 0,72 V$.

Aus der Fig. 10 ist auch zu ersehen, daß die mittlere an der Kapazität C_R liegende Spannung jedenfalls größenordnungsmäßig nicht von der Funkenspannung verschieden sein kann.

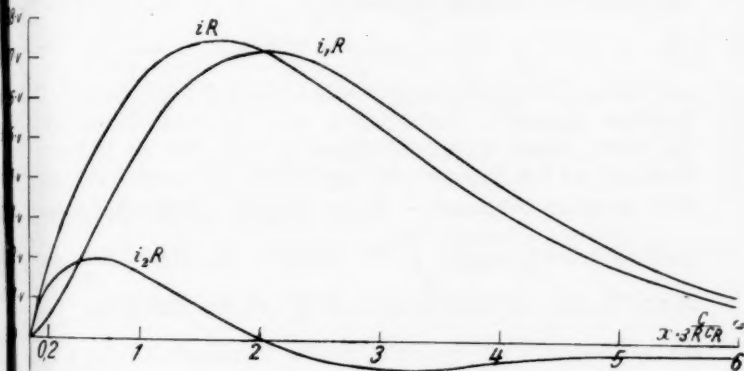


Fig. 10

3. Die wirksame „mittlere Spannung“

Bei den Kapazitätsmessungen bei verschiedenen Feldstärken wurde nun nur die Funkenstrecke im Schwingungskreis geändert. Die Änderung der Feldstärke war also völlig eindeutig durch die Änderung des Funkenpotentials gegeben. Indessen war der Absolutwert der Feldstärke bei ein und derselben Funkenlänge nicht konstant, sondern zeitlich in der Weise der Fig. 10 veränderlich.

Debyes Aussagen über das Verhalten von Dipolflüssigkeiten in starken elektrischen Feldern beziehen sich aber auf den Fall, daß das Dielektrikum in einem konstanten elektrischen Feld sich befindet. Da wir es dagegen mit einem zeitlich wechselnden Feld zu tun haben, müssen wir jetzt nach dem „mittleren“ Feld, das einem von außen angelegten konstanten Feld entspricht, fragen. Diese „mittlere Feldstärke“ braucht jedoch nur größenordnungsmäßig bekannt zu sein. Daß ein solches Feld abzuleiten ist, hat zur Voraussetzung, daß die Zeiten,

die die Dipole zu ihrer mittleren Einstellung im Felde brauchen, immer noch klein sind gegen die Zeiten, in denen die Kondensatorentladung abläuft. Das ist bei unseren Messungen auch durchaus der Fall. Der Wert der mittleren Spannung, den wir jetzt definieren wollen, hängt naturgemäß davon ab, wie die Kapazität sich mit der angelegten Feldstärke ändert. Wir schreiben zunächst allgemein:

$$(1) \quad C_R = C_{R_0} (1 - \alpha \cdot F(i, i_R))$$

und denken uns im Schwingungskreis die sich nach Formel (1) ändernde Kapazität ersetzt durch eine konstante Kapazität. Die Größe dieser Kapazität wählen wir so, daß sie in ihrer Wirkung auf den Baretterkreis sich genau so verhält, wie die sich ändernde Kapazität. Da wir bei der Meßmethode auf Gleichheit der Integrale: $\int_0^\infty i^2 dt$ einstellen, so ergibt sich die Größe unserer mittleren Kapazität $\overline{C_R}$ aus der Gleichung:

$$(2) \quad \int_0^\infty i^2 dt / \overline{C_R} = \int_0^\infty i^2 dt / C_R.$$

Es kommt also darauf an, den Stromeffekt im Schwingungskreis mit einer sich ändernden Kapazität zu berechnen.

Die Differentialgleichung für unseren Stromkreis lautet allgemein:

$$(3) \quad \begin{cases} L \frac{di}{dt} + R \cdot i_R + \frac{1}{C} \int i dt = 0, \\ R \cdot i_R = \int \frac{i_{C_R}}{C_R} dt, \end{cases}$$

und ferner ist

$$(4) \quad i = i_R + i_{C_R}.$$

Wir gewinnen nun leicht als Differentialgleichung für i :

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{d^2 i}{dt^2} + \frac{1}{R C_{R_0}} \cdot \frac{di}{dt} + \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C_{R_0}} \right) i + \frac{1}{R C_{R_0} L C} \int i dt \\ \quad \quad \quad = - \alpha \frac{R}{L} F \cdot \frac{di_R}{dt}. \end{cases}$$

Multiplizieren wir jetzt diese Gleichung einmal mit i und einmal mit di/dt und integrieren die beiden Gleichungen von Null bis Unendlich, dann erhalten wir:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} & - \int_0^{\infty} \left(\frac{di}{dt} \right)^2 dt + \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C_{R_0}} \right) \int_0^{\infty} i^2 dt - \frac{V^2 C}{2 R L C_{R_0}} \\ & \quad = - \alpha \frac{R}{L} \int_0^{\infty} F \cdot i \frac{di_R}{dt} dt, \\ & - \frac{1}{2} \frac{V^2}{L^2} + \frac{1}{R C_{R_0}} \int_0^{\infty} \left(\frac{di}{dt} \right)^2 dt - \frac{1}{R C_{R_0} L C} \int_0^{\infty} i^2 dt \\ & \quad = - \alpha \frac{R}{L} \int_0^{\infty} F \frac{di}{dt} \frac{di_R}{dt} dt, \end{aligned} \right.$$

wenn wir berücksichtigen, daß

$$[i]_0^{\infty} = 0, \quad [(i dt)^2]_0^{\infty} = -V^2 C^2, \quad \left[\left(\frac{di}{dt} \right)^2 \right]_0^{\infty} = -\frac{V^2}{L^2}.$$

Aus den beiden Gleichungen (6) können wir die Größe $\int_0^{\infty} \left(\frac{di}{dt} \right)^2 dt$ eliminieren und es resultiert zur Bestimmung von $\int_0^{\infty} i^2 dt$:

$$(7a) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} i^2 dt = \frac{V^2 C}{2 R} \left(1 + \frac{R^2 C_{R_0}^2}{L C} \right) \\ & \quad - \alpha R C_{R_0} \int_0^{\infty} F \cdot \left(i + R C_{R_0} \frac{di}{dt} \right) \frac{di_R}{dt} dt \end{aligned} \right.$$

oder unter Vernachlässigung von Gliedern zweiter Ordnung in α

$$(7b) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} i^2 dt = \frac{V^2 C}{2 R} \left(1 + \frac{R^2 C_{R_0}^2}{L C} \right) \\ & \quad - \alpha R C_{R_0} \int_0^{\infty} \left(i_R + 2 R C_{R_0} \frac{di_R}{dt} + (R C_{R_0})^2 \frac{d^2 i_R}{dt^2} \right) \cdot F \cdot \frac{di_R}{dt} dt. \end{aligned} \right.$$

Nach Debye setzen wir jetzt:

$$C_R = C_{R_0} (1 - \alpha (i_R \cdot R)^2) = C_{R_0} (1 - \alpha V_i^2)$$

$$F = i_R^2 R^2$$

so daß wir erhalten:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^{\infty} i^2 dt &= \frac{V^2 C}{2R} \left(1 + \frac{R^2 C_{R_0}^2}{LC} \right) \\ - \alpha R^3 C_{R_0} \int_0^{\infty} i_R^2 \left(i_R + 2 R C_{R_0} \frac{di_R}{dt} + (R C_{R_0})^2 \frac{d^2 i_R}{dt^2} \right) \frac{di_R}{dt} dt. \end{aligned} \right.$$

Die Berechnung des Integrals

$$K = \int_0^{\infty} i_R^2 \left(i_R + 2 R C_{R_0} \frac{di_R}{dt} + (R C_{R_0})^2 \frac{d^2 i_R}{dt^2} \right) \frac{di_R}{dt} dt$$

ist für den allgemeinen Fall (Formel 2 des Abschnitts II, 2) sehr kompliziert. Wir beschränken uns daher auch hier wieder auf den soeben betrachteten Spezialfall (Formel 5, Abschnitt II, 2).

Wir erhalten dann nach Ausführung der Integrale:

$$K = \frac{2 \cdot 5}{3^3} \frac{V^4}{R^4}.$$

Wenn man bedenkt, daß für unseren Spezialfall

$$\delta_{C_{R_0}}^2 = R^2 \frac{C_{R_0}}{L} = \frac{8}{27}$$

ist, erhält man schließlich:

$$(9) \quad \int_0^{\infty} i^2 dt = \frac{V^2 C}{2R} \left[1 + \frac{R^2 C_{R_0}^2}{LC} \left(1 - \frac{5}{18} \alpha V^2 \right) \right].$$

Dagegen hatten wir:

$$(10) \quad \int_0^{\infty} i^2 dt = \frac{V^2 C}{2R} \left(1 + \frac{R^2 \overline{C}_R^2}{LC} \right)$$

bei konstanter Kapazität. Sollen die Stromeffekte bei konstanter und variabler Kapazität einander gleich sein, so müssen wir uns also die variable Kapazität ersetzt denken durch eine konstante, die sich berechnet:

$$\overline{C}_R^2 = C_{R_0}^2 \left(1 - \frac{5}{18} \alpha V^2 \right)$$

also

$$\overline{C}_R = C_{R_0} \left\{ 1 - \alpha \left(\frac{\sqrt{5}}{6} V \right)^2 \right\}$$

oder durch eine nach Gleichung (1) variable Kapazität, an die von außen die Gleichspannung

$$\bar{V} = \frac{\sqrt{5}}{8} V = 0,37 V$$

angelegt ist. Damit haben wir den Mittelwert unserer Spannung berechnet. Dieser Mittelwert, der hier nur für den speziellen Fall des Dekrements $\delta = \frac{8}{3\sqrt{3}}$ berechnet worden ist, steigt ebenso wie der Wert der Maximalspannung mit wachsendem Dekrement. Im allgemeinen wurde mit größerem Dekrement, aber meistens ungefähr mit dem Verhältnis $\frac{C_R}{C} = \frac{1}{8}$ gearbeitet, indem die Selbstinduktion möglichst reduziert wurde, vgl. z. B. die vorhergehenden Messungen. Da es, wie gesagt, überhaupt nur auf die Größenordnung der mittleren Spannung ankommt, genügt diese Überschlagsrechnung vollkommen, besonders weil die Maximalspannung stets durch Funkenüberschlag einer zum Widerstand parallel geschalteten Funkenstrecke gemessen wurde. Wenn auch mitunter das Verhältnis C_R/C vergrößert wurde, so konnte doch immer mit einer mittleren Spannung von mindestens $\frac{1}{3}$ Funkenspannung gerechnet werden.

III. Versuchsergebnisse

1. Vergleich der bisherigen Methoden mit der neuen Methode

Die Vorteile unserer neuen Methode bestehen darin, daß einmal auch Flüssigkeiten mit sehr gutem Leitvermögen und sehr hoher Dielektrizitätskonstanten (Wasser, Alkohol, Glycerin) untersucht werden können, und zwar, was als ein zweiter sehr großer Vorteil anzusehen ist, bei Feldstärken bis zum Durchschlag, d. h. bis zu einigen hunderttausend Volt pro Zentimeter. Allerdings unterscheidet sich unsere Methode von der bisherigen alten Schwebungsmethode (Ratnowsky, Herweg, Herweg und Pötzsch) dadurch, daß gleichzeitig die an die Kapazität angelegte hohe Spannung durch ihren Einfluß auf den Stromverlauf im Schwingungskreis mit dem eigentlichen Meßstrom verknüpft war, während hingegen die früheren Autoren ihren Meßstrom von der angelegten Gleichspannung wohl unterschieden. Solange aber die Dauer der Schwingungsvorgänge

in unserer Methode groß gegen die „Relaxationszeiten“ der Dipolbewegung sind, können wir hier keinen prinzipiellen Unterschied gegen die früheren Messungen erblicken.

Natürlich ist bei den Messungen nach unserer Methode darauf zu achten, daß man nicht im Gebiete anomaler Dispersion arbeitet, d. h. bei ganz kurzen Zeiten der Kondensatorentladung, jedoch sind diese Zeiten im allgemeinen so kurz, daß sie mit unserer Methode nur in sehr vereinzelt Fällen erreicht werden können (z. B. bei Glycerin bei tiefen Temperaturen).

2. Die Versuchsergebnisse und die Dipoltheorie von P. Debye

Alle Versuche wurden in der in Abschnitt I, 2 beschriebenen Weise ausgeführt, und zwar insbesondere mit Wasser, Glycerin und schließlich Äthyläther. Bei allen war das Resultat das, daß mit wachsender Spannung bis mindestens etwa 300 000 Volt pro Zentimeter Maximalspannung eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten mit der Feldstärke nicht beobachtet werden konnte. Dabei hätten sich Änderungen von etwa 5 Promille noch bemerkbar machen müssen.

Wie die Theorie sich zu diesem Ergebnis stellt, läßt sich schwer übersehen. Man kann nach Formeln von Debye ganz grob die zu erwartenden Effekte abschätzen, allerdings scheint es wohl unmöglich zu sein, Assoziationerscheinungen bei einer solchen Abschätzung zu berücksichtigen.

Nach Debye besteht zwischen der elektrischen Feldstärke E und der dielektrischen Verschiebung D bei großen Feldstärken als erste Annäherung die Beziehung¹⁾

$$(1) \quad D = E + 4\pi \frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma} E + 4\pi \frac{N(\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3)}{\left(1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma\right)^2} E^3.$$

Wird jetzt die angelegte Feldstärke so langsam abgeändert, daß die Dipole in ihrer mittleren Einstellung unmittelbar den Feldänderungen zu folgen vermögen, d. h. wenn die Zeit, während der eine merkliche Feldänderung eintritt, immer noch groß gegen die „Relaxationszeiten“²⁾ der Dipole sind, so erhält man:

1) P. Debye, Handb. d. Radiologie 6. S. 780. Formel (182).

2) a. a. O. S. 646.

$$(2) \delta = \frac{\partial D}{\partial E} = 1 + 4\pi \left(\frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma} + \frac{3N(\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3)}{\left(1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma\right)^4} E^2 \right).$$

In diesen Formeln ist

N = Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter,

γ = molekulare Polarisierbarkeit,

während die Größen Θ_1 , Θ_2 und Θ_3 Abkürzungen bedeuten.¹⁾
 Θ_1 und Θ_2 werden sogleich angegeben werden, für Θ_3 ergibt sich:

$$(3) \quad \Theta_3 = \frac{1}{45} \frac{\mu^4}{k^3 T^3}$$

mit den Bezeichnungen

μ = Dipolmoment,

k = Boltzmannsche Konstante,

T = absolute Temperatur.

Die Summe $\Theta_1 + \Theta_2$ können wir abschätzen, indem wir Beobachtungen des Kerreffekts heranziehen.²⁾ Die Abschätzung erfolgt nach Debye³⁾ aus der Formel:

$$(4) \left(\frac{n_p - n_s}{n_0} \right) = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{2n_0^2} \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{\gamma_0} \left(\frac{\delta_0 + 2}{3} \right)^2 \frac{E^2}{2} = K_e E^2.$$

In Formel (4) bedeuten⁴⁾:

n_p = Brechungsindex, wenn Schwingungsrichtung parallel zur Richtung des statischen Feldes ist,

n_s = Brechungsindex, wenn die Schwingungsrichtung senkrecht zur Richtung des statischen Feldes ist,

n_0 = Brechungsindex ohne elektrisches Feld, und γ_0 ist gegeben durch die Beziehung:

$$(5) \quad \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \gamma_0.$$

Indem wir den Wert der Dielektrizitätskonstanten

$$(6) \quad \delta_0 = 1 + 4\pi \frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma}$$

einführen, können wir auch schreiben

1) a. a. O. S. 779 (180).

2) a. a. O. S. 775 u. 781. Betreffs der Bedeutung von Θ_1 und Θ_2 vgl. P. Debye.

3) a. a. O. S. 768 (173).

4) In der Beziehungsweise schließen wir uns hier an P. Debye an.

$$(7) \quad \delta = \delta_0 + \frac{4\pi}{27} (\delta_0 + 2)^4 N (\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3) E^2.$$

Die Werte $\Theta_1 + \Theta_2$ und Θ_3 ergeben sich dabei aus (4) und (3). Mit der Formel (5) ergibt sich für $\bar{\Theta}_1 + \bar{\Theta}_2$:

$$(8) \quad \Theta_1 + \Theta_2 \approx \frac{27 n_0^2 \cdot K_e}{\pi N (n_0^2 + 2)^2 (\delta_0 + 2)^2}.$$

so daß wir schließlich erhalten:

$$(9) \quad \delta = \delta_0 + \left[\frac{4 K_e n_0^2 (\delta_0 + 2)^2}{(n_0^2 + 2)^2} - \frac{4\pi N (\delta_0 + 2)^4 \mu^4}{27 \cdot 45 \cdot k^3 T^3} \right] E^2.$$

Zur Berechnung des Effektes benötigen wir also noch den Wert des Dipolmomentes μ . Da das Dipolmoment in der 4. Potenz eingeht, ist eine einigermaßen genaue Kenntnis von μ notwendig. Die Dipoltheorie muß vor allem den Unterschied zwischen dem Quadrat des optischen Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstanten erklären. Wenn auch der Brechungsexponent auf unendlich große Wellen extrapoliert werden muß, um aus dem Unterschied von ϵ und μ^2 auf das Dipolmoment schließen zu können, so scheint doch für unsere Zwecke diese Berechnungsart noch die zuverlässigste zu sein.¹⁾ Wir berechnen also μ aus

$$(10) \quad \frac{\delta_0 - 1}{\delta_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

mit Hilfe der Gleichung (5) zu

$$(11) \quad \mu = 3 \sqrt{\frac{\delta_0 - n^2}{(\delta_0 + 2)(n^2 + 2)}} \frac{3kT}{4\pi N},$$

und damit erhalten wir schließlich:

$$(12a) \quad \delta = \delta_0 + \left\{ 4 K_e \frac{(\delta_0 + 2)^2 n_0^2}{(n_0^2 + 2)^2} - \frac{3(\delta_0 + 2)^2 (\delta_0 - n_0^2)^2}{20\pi N k T (n_0^2 + 2)^2} \right\} E^2$$

und

$$(12b) \quad \frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = \frac{(\delta_0 + 2)^2}{\delta_0 (n_0^2 + 2)^2} \left\{ 4 K_e n_0^2 - \frac{3(\delta_0 - n_0^2)^2}{20\pi N k T} \right\} E^2.$$

Aus der Endformel²⁾ sehen wir, daß zur Berechnung des

1) Diese Berechnungsart liefert übrigens Werte für die Dipolmomente, die im allgemeinen beträchtlich kleiner sind als die auf andere Weise berechneten, so daß der berechnete Effekt jedenfalls nicht größer wird, als er nach der Theorie zu erwarten wäre.

2) Man kann leicht zeigen, daß durch die hohen Felder etwa hervorgerufene Temperatureffekte selbst bei sehr hohen Feldstärken noch keine Rolle spielen, die die Gültigkeit der Formel beeinträchtigen könnten [vgl. etwa J. Herweg, a. a. O. S. 7. Formel (4)].

Effektes eine sehr exakte Kenntnis des Wertes n_0^2 nicht notwendig ist, besonders wenn δ_0 sehr groß ist. Nehmen wir an, daß Assoziationerscheinungen vorhanden seien, so würde sich das in der Formel (12b) dadurch bemerkbar machen, daß der Wert von N kleiner wird: Assoziationerscheinungen würden also im wesentlichen eine Vergrößerung des zu erwartenden Effektes geben. Unsere Endformel liefert also auch in dieser Hinsicht einen Minimalwert.

Wir wollen die Berechnung des Effektes zunächst für Wasser durchführen. Hier haben wir

$$\delta_0 = 80,6,$$

$$n_0 = 1,3,$$

$$K_e = 17,6 \cdot 10^{-12} \text{ } ^1),$$

$$T = 291,$$

$$h = 1,35 \cdot 10^{-16},$$

$$N = 6,06 \cdot 10^{23} / 18 = 3,4 \cdot 10^{22}.$$

Zur Bestimmung von n_0 diene die Kurve Fig. 11, die im sichtbaren die Dispersionskurve des Wassers angibt. Man sieht, daß der Wert $n_0 = 1,3$ sich ziemlich sicher daraus angeben läßt.²⁾ Mit diesen Daten erhalten wir für Wasser³⁾ für $E = 100\,000 \text{ V/cm}$:

$$\mu = 0,80 \cdot 10^{-18}$$

und damit:

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = 0,139 = 13,9 \text{ Proz.}$$

Der Einfluß der Glieder, die die Kerrkonstante enthalten, wird hier außerordentlich klein, er ist größenordnungsmäßig etwa 1 Tausendstel des gesamten Effektes.

Für Glyzerin erhalten wir den Wert

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = 0,178 \approx 18 \text{ Proz.}$$

Es zeigt sich also, daß der nach unserer groben Abschätzung gemäß der Theorie zu erwartende Effekt sich in den Messungen unbedingt hätte bemerkbar machen müssen. Messungen am Äthyläther ergaben ebenfalls keinen Effekt, wie auch

1) Übernommen aus P. Debye, a. a. O. S. 770.

2) Extrapolation von n_0 aus einer Dispersionsformel liefert denselben Wert (vgl. etwa: E. Flatow, Ann. d. Phys. 12. S. 92. 1908).

3) Der von Debye angegebene Wert für das Dipolmoment der Wassermoleküle ist wesentlich größer als unserer: $\mu = 1,87 \cdot 10^{-18}$ (nach Messungen von M. Jona am Wasserdampf, Phys. Ztschr. 20. S. 19. 1919).

nach der Theorie zu erwarten ist, da bei Äther der Effekt außerordentlich klein ist und innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegt. Daher ließ sich ein Anschluß an die Herwegschens Messungen auch nicht bewerkstelligen. Jedenfalls sehen

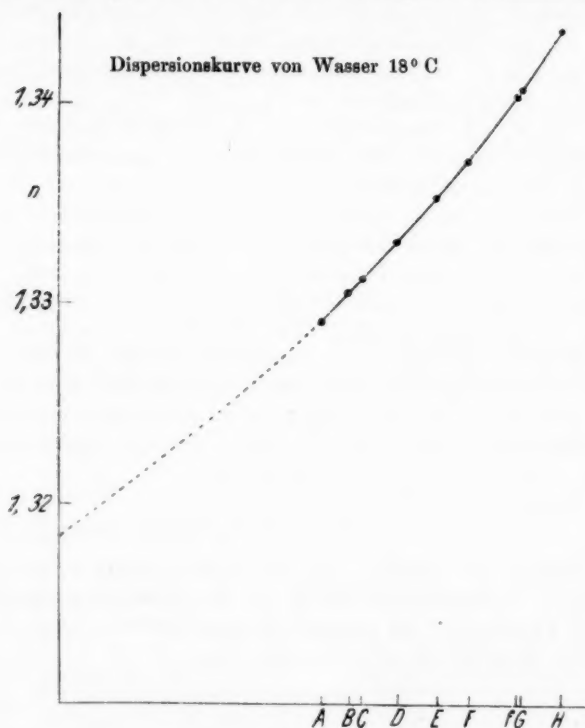


Fig. 11

wir, daß eine unmittelbare Erklärungsmöglichkeit der Beobachtungen nach Debyes Theorie nicht besteht.¹⁾ Wie die

1) Vor kurzem hat H. Sack, Phys. Ztschr. 28. S. 199. 1927, die Änderung der Dielektrizitätskonstanten für verdünnte Lösungen berechnet. Er geht dabei von der Annahme aus, daß die Ionen als Zentren starker elektrischer Ladungen die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nach den Debyeschen Formeln beeinflussen. Seine Berechnung des Dipolomentes ist der unsrigen ganz analog. Er findet eine

Versuche auf Grund der Dipoltheorie Debyes theoretisch zu deuten wären, ließe sich vielleicht durch eine gründliche theoretische Untersuchung besonders der Assoziationserscheinungen und der Art, wie die Dipole sich zusammenschließen, diskutieren. Selbstverständlich kann bei höheren Feldstärken der Debyesche Effekt sehr wohl noch eintreten.

3. Die neuesten Versuche

Um zu entscheiden, ob der Debyesche Effekt in geringem Maße doch vorhanden ist, muß man also entweder die Meßgenauigkeit steigern oder man muß versuchen zu noch höheren „mittleren“ Feldstärken zu gelangen.¹⁾

Zusammen mit Hrn. Dr. Deubner sind in dieser Richtung Versuche angestellt worden.²⁾ Die dabei benutzte Methode

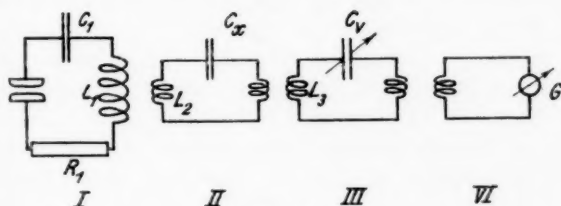


Fig. 12

war kurz die folgende: In einem Thomsonschen Schwingungskreis, der mit Stoßerregung angeregt wurde, befand sich als Kapazität ein Versuchskondensator, wie er in Fig. 5 abgebildet ist. Das Schaltschema ist in Fig. 12 angegeben. Kreis I ist in bekannter Weise der Stoßkreis, Kreis II der Hauptkreis,

Übereinstimmung seiner Messungen mit den nach den Debyeschen Formeln berechneten Werten. Seine Bestätigung der Theorie durch das Experiment kann aber nicht als unbedingt gesichert angesehen werden, da neuere Messungen der Dielektrizitätskonstanten verdünnter Lösungen (vgl. z. B. Skancke u. Schreiner, Phys. Ztschr. 28. S. 603. 1927; A. Deubner, Ann. d. Phys. 84. S. 429. 1927) zum Teil wesentlich geringere Erniedrigungen der Dielektrizitätskonstanten ergeben haben.

1) Es ist zu erwarten, daß sich die Meßgenauigkeit der Methode nach neueren Versuchen noch erheblich steigern läßt.

2) Die Ausführung dieser Methode erfolgte auf einen Vorschlag von Hrn. M. Wien, Jena. Die bisherigen hier angeführten Messungen nach dieser Methode hatten vor allem auch das Ziel, die oben angegebenen Resultate zu stützen.

Kreis III der Meßkreis und Kreis IV der Indikatorkreis. Nun wurde in der üblichen Weise die Resonanzkurve mit Bolometer aufgenommen, und zwar für verschiedene Funkenspannungen im Stoßkreis. Die Ergebnisse sind in der folgenden Fig. 13, die sich auf Messungen an Glyzerin bezieht, wiedergegeben. Als Abszissen sind die Werte der Kapazität C_v eingetragen. Als Ordinaten sind die Galvanometerauslässe eingetragen, und zwar geben die Kreise die Beobachtungen bei 5 mm

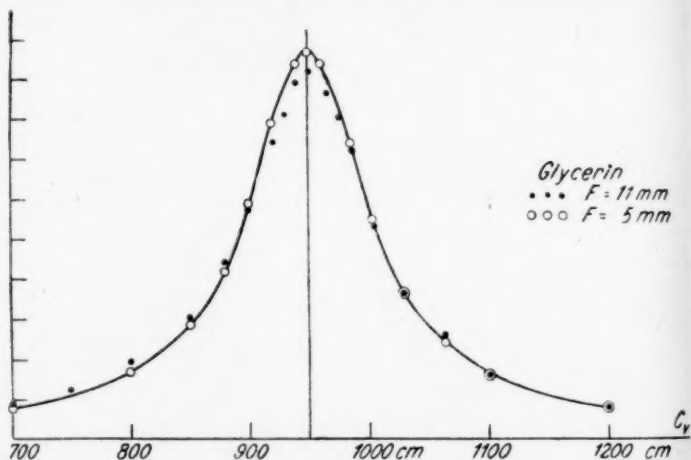


Fig. 13

Funkenstrecke im Stoßkreis, die Punkte die Beobachtungen bei 11 mm Funkenstrecke wieder. Dabei wurden die bei 11 mm Funkenstrecke beobachteten Werte im Verhältnis der Quadrate der Funkenspannungen verkleinert eingezeichnet.¹⁾ Die maximale Feldstärke im Kondensator betrug bei einer Funkenlänge von 11 mm etwa 250 000 Volt pro Zentimeter. Man sieht aus dem Abszissenwert des Maximums der Resonanzkurve, daß auch hier eine Abhängigkeit der Dielektrizitäts-

1) Die Galvanometerauslässe sind im allgemeinen dem Quadrat der Spannung proportional. Die geringen Differenzen der Kreise und der Punkte bei großen Ausschlägen sind darauf zurückzuführen, daß bei diesen großen Ausschlägen das Gesetz der Proportionalität nicht mehr genau gültig ist.

konstanten von der elektrischen Feldstärke nicht beobachtet werden konnte. Diese neue Methode, deren Anwendung auf gut leitende Substanzen ein Arbeiten mit sehr kurzen Wellen notwendig macht, um den Einfluß der Dämpfung zu vermeiden, unterscheidet sich von der oben beschriebenen Methode hauptsächlich dadurch, daß wir es hier mit einer periodisch wechselnden, relativ schwach gedämpften Feldstärke an dem zu messenden Kondensator zu tun haben, also nicht mehr mit einem „Stromstoß“ im Sinne der Fig. 10. Dagegen läßt sich diese Methode vielleicht noch zu höheren „mittleren Feldstärken“ und zu einer größeren Meßgenauigkeit entwickeln.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten leitender Substanzen bei sehr hohen Feldstärken gegeben. Bis zu Feldstärken von mindestens 100 000 Volt pro Zentimeter mittlerer Feldstärke konnten innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderungen der Dielektrizitätskonstanten mit der elektrischen Feldstärke gefunden werden. Die Messungen wurden an Wasser, Glyzerin und Äthyläther ausgeführt. Diese Ergebnisse sind durch die Debyesche Theorie nicht zu erklären.

Für viele wertvolle Ratschläge und für sein dauerndes förderndes Interesse möchte ich Hrn. Geheimrat Wien, Jena, auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen. Zu großem Dank bin ich auch Hrn. Professor Försterling, Köln, der mir die Mittel seines Instituts in weitgehendstem Maße zur Verfügung stellte, und Hrn. Professor Joos, Jena, für manchen guten Rat verpflichtet.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität,
den 1. Oktober 1927.

(Eingegangen 28. Oktober 1927)

2. Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen; von T. Engset

Ergänzende Betrachtungen über Bahnformen und Strahlungsfrequenzen
(Schluß¹⁾)

Wir betrachten den Fall, daß zwei verschiedene Elektronen von der Ferne in ihren betreffenden Bahnen angelangt sind und davon ihre Wellen der Strahlungsfrequenzen ν_n und ν_m aussenden. Wir denken uns, daß diese Wellenstrahlen ihre Wirkungen auf ein Elektron ausüben, daß sich in einer stabilen Bahn um einen Kern befindet, dessen Abstand vom gemeinsamen Schwerpunkt der Kerne der erstgenannten Bahnen groß ist im Vergleich mit dem gegenseitigen Abstand dieser zwei Kerne.

Der Gleichung (8) zufolge haben wir als Ausdruck der Stromfunktionen der zwei Elektronen während der Strahlung:

$$s_n = A_n e^{-\beta_n t} \sin(2\pi \nu_n t),$$

$$s_m = A_m e^{-\beta_m t} \sin(2\pi \nu_m t - \vartheta),$$

wo

$$A_n = q_n \kappa \varepsilon_n \left(1 + \frac{\beta_n^2}{\kappa^2 \varepsilon_n^2}\right), \quad A_m = q_m \kappa \varepsilon_m \left(1 + \frac{\beta_m^2}{\kappa^2 \varepsilon_m^2}\right).$$

Wir halten $-\frac{ds_n}{dt}$ und $-\frac{ds_m}{dt}$ (genauer ausgedrückt die Quadrate dieser Größen) als bestimmend für die Ausstrahlung (Emission von Energie) und finden, indem wir $2\pi \nu_n = \omega_n$, $2\pi \nu_m = \omega_m$ setzen:

$$-\frac{ds_n}{dt} = A_n \beta_n e^{-\beta_n t} \sin(\omega_n t) - A_n \omega_n e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t),$$

$$-\frac{ds_m}{dt} = A_m \beta_m e^{-\beta_m t} \sin(\omega_m t - \vartheta) - A_m \omega_m e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \vartheta).$$

1) Ann. d. Phys. 80. S. 823; 81. S. 572. 1926; 82. S. 143, 184 u. 1017; 83. S. 903. 1927.

Wir formen diese Ausdrücke um und finden:

$$-\frac{ds_n}{dt} = A_n \sqrt{\beta_n^2 + \omega_n^2} e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t - \alpha_n),$$

$$-\frac{ds_m}{dt} = A_m \sqrt{\beta_m^2 + \omega_m^2} e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \vartheta - \alpha_m),$$

wo die Phasenwinkel α_n und α_m durch

$$\operatorname{tg} \alpha_n = -\frac{\beta_n}{\omega_n}, \quad \operatorname{tg} \alpha_m = -\frac{\beta_m}{\omega_m}$$

bestimmt sind.

Die elektrodynamischen Kräfte, die von der Ausstrahlung auf das dritte Elektron ausgeübt werden, setzen wir beziehungsweise gleich

$$a_n e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t - \alpha_n), \quad a_m e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \vartheta - \alpha_m);$$

a_n und a_m sind Konstanten proportional bzw. zu $A_n \sqrt{\beta_n^2 + \omega_n^2}$ und $A_m \sqrt{\beta_m^2 + \omega_m^2}$, indem es vorausgesetzt wird, daß die Geschwindigkeiten der Elektronen klein sind im Vergleich mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenstrahlung. Wir nehmen also nicht in Betracht einen möglichen Dopplereffekt.

Durch die genannten Kräfte wird die Ladung des Elektrons in Schwingungen versetzt. Wir wenden auf diese Ladung die Differentialgleichung (7) an, der wir eine Erweiterung in Analogie mit der Helmholtzschen Theorie geben, indem wir ein Glied ηq^2 hinzufügen, worin η eine Konstante ist. In Übereinstimmung mit der Helmholtzschen Fassung des akustischen Problems erhalten wir:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 q}{dt^2} + 2\beta \frac{dq}{dt} + (\beta^2 + \kappa^2 \varepsilon^2) q + \eta q^2 \\ = a_n e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t - \alpha_n) + a_m e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \vartheta - \alpha_m). \end{array} \right.$$

Hier bezeichnet ε die zugeführte Energie des Elektrons. q hat dieselbe Bedeutung wie in (7). Das Glied $2\beta \frac{dq}{dt}$ entspricht der von Waetzmann in das akustische Problem eingeführten Dämpfung. Auf der rechten Seite der obigen Gleichung haben wir in unserem Problem die Dämpfungskoeffizienten $e^{-\beta_n t}$ und $e^{-\beta_m t}$, welche Helmholtz und Waetzmann nach der akustischen Fragestellung nicht zu berücksichtigen brauchten.

Es ist eben das in q quadratische Glied ηq^2 , das ausschlaggebend ist für das Hervorrufen der Kombinations-schwingungen nach der Hypothese von Helmholtz.

Um eine partikuläre Lösung unserer Gleichung (26) zu erhalten, verfahren wir in gleicher Weise wie Helmholtz, d. h. wir setzen:

$q = q_1 x + q_2 x^2 + q_3 x^3 + \dots$; $a_n = c_n x$; $a_m = c_m x$;
also:

$$q^2 = q_1^2 x^2 + (2q_1 q_2 + q_3) x^3 + (2q_1 q_3 + q_2^2 + q_4) x^4 + \dots,$$

und es wird $\frac{dx}{dt} = 0$ vorausgesetzt. Hierdurch bekommen wir:

$$\begin{aligned} & x \left\{ \frac{d^2 q_1}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_1}{dt} + (\beta^2 + x^2 \epsilon^2) q_1 - c_n e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t - \alpha_n) \right. \\ & \quad \left. - c_m e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \alpha_m) \right\} \\ & + x^2 \left\{ \frac{d^2 q_2}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_2}{dt} + (\beta^2 + x^2 \epsilon^2) q_2 + \eta q_1^2 \right\} \\ & + x^3 \left\{ \frac{d^2 q_3}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_3}{dt} + (\beta^2 + x^2 \epsilon^2 + \eta) q_3 + \eta^2 q_1 q_2 \right\} \\ & + \dots \equiv x \Phi_1 + x^2 \Phi_2 + x^3 \Phi_3 + \dots = 0. \end{aligned}$$

Hier werden die in den geschweiften Klammern angeführten Faktoren zu x , x^2 , x^3 , ... einzeln gleich Null gesetzt, wie es sein muß, um das identische Verschwinden des ganzen Ausdrucks hervorzubringen, und man bestimmt nacheinander die Werte von q_1 , q_2 , q_3 , ...

Wir suchen zuerst eine partikuläre Lösung von $\Phi_1 = 0$ und finden:

$$\begin{aligned} (q_1) &= \frac{c_n}{\sqrt{\Omega_n^2 + 4(\beta_n - \beta)^2 \omega_n^2}} e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t - \alpha_n - \gamma_n) \\ &+ \frac{c_m}{\sqrt{\Omega_m^2 + 4(\beta_m - \beta)^2 \omega_m^2}} e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \alpha_m - \gamma_m); \\ \Omega_n &= (\beta_n - \beta)^2 - \omega_n^2 + x^2 \epsilon^2; \quad \Omega_m = (\beta_m - \beta)^2 - \omega_m^2 + x^2 \epsilon^2; \\ \operatorname{tg} \gamma_n &= -\frac{2(\beta_n - \beta) \omega_n}{\Omega_n}; \quad \operatorname{tg} \gamma_m = -\frac{2(\beta_m - \beta) \omega_m}{\Omega_m}. \end{aligned}$$

Dieser partikulären Lösung fügen wir die in (8) gegebene Lösung von (7) hinzu, wo ϵ_{mn} durch ϵ ersetzt wird, und wo die Integrationskonstanten durch die dort angeführten Anfangsbedingungen gegeben sind. Dadurch bekommen wir für $\Phi_1 = 0$:

$$(27) \begin{cases} q_1 = \frac{q_{01}}{\omega} \sqrt{\beta^2 + \omega^2} e^{-\beta t} \cos(\omega t - \delta) + C_n e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t - \delta_n) \\ \quad + C_m e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \delta_m); \\ \omega = \alpha \varepsilon; \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\beta}{\omega}; \quad \delta_n = \alpha_n + \gamma_n; \quad \delta_m = \delta + \alpha_m + \gamma_m; \\ C_n = \frac{c_n}{\sqrt{\Omega_n^2 + 4(\beta_n - \beta)^2 \omega_n^2}}; \quad C_m = \frac{c_m}{\sqrt{\Omega_m^2 + 4(\beta_m - \beta)^2 \omega_m^2}}. \end{cases}$$

Demnächst nehmen wir in Angriff $\Phi_2 = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 q_2}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_2}{dt} + (\beta^2 + \omega^2) q_2 &= -\eta q_1^2 \\ &= -\eta \left\{ \frac{q_{01}^2}{\omega^2} (\beta^2 + \omega^2) e^{-2\beta t} \cos^2(\omega t - \delta) \right. \\ &\quad + 2 \frac{q_{01}}{\omega} \sqrt{\beta^2 + \omega^2} e^{-\beta t} \cos(\omega t - \delta) C_n e^{-\beta_n t} \\ &\quad \cdot \cos(\omega_n t - \delta_n) \\ &\quad + 2 \frac{q_{01}}{\omega} \sqrt{\beta^2 + \omega^2} e^{-\beta t} \cos(\omega t - \delta) \\ &\quad \cdot C_m e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \delta_m) \\ &\quad + C_n^2 e^{-2\beta_n t} \cos^2(\omega_n t - \delta_n) \\ &\quad + C_m^2 e^{-2\beta_m t} \cos^2(\omega_m t - \delta_m) \\ &\quad \left. + 2 C_n C_m e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \cos(\omega_n t - \delta_n) \cos(\omega_m t - \delta_m) \right\} \\ &= -\eta \left\{ \frac{q_{01}^2}{2\omega^2} (\beta^2 + \omega^2) e^{-2\beta t} \cos(2\omega t - 2\delta) \right. \\ &\quad - \frac{q_{01}^2}{2\omega^2} (\beta^2 + \omega^2) e^{-2\beta t} \\ &\quad + \frac{q_{01}}{\omega} \sqrt{\beta^2 + \omega^2} C_n e^{-(\beta + \beta_n)t} \\ &\quad \cdot [\cos((\omega + \omega_n)t - (\delta + \delta_n)) + \cos((\omega - \omega_n)t - (\delta - \delta_n))] \\ &\quad + \frac{q_{01}}{\omega} \sqrt{\beta^2 + \omega^2} C_m e^{-(\beta + \beta_m)t} \\ &\quad \cdot [\cos((\omega + \omega_m)t - (\delta + \delta_m)) \\ &\quad \quad + \cos((\omega - \omega_m)t - (\delta - \delta_m))] \\ &\quad + \frac{1}{2} C_n^2 e^{-2\beta_n t} \cos(2\omega_n t - 2\delta_n) - \frac{1}{2} C_n^2 e^{-2\beta_n t} \\ &\quad + \frac{1}{2} C_m^2 e^{-2\beta_m t} \cos(2\omega_m t - 2\delta_m) - \frac{1}{2} C_m^2 e^{-2\beta_m t} \\ &\quad + C_n C_m e^{-(\beta_n + \beta_m)t} [\cos((\omega_n + \omega_m)t - (\delta_n + \delta_m)) \\ &\quad \quad + \cos((\omega_n - \omega_m)t - (\delta_n - \delta_m))] \left. \right\}. \end{aligned}$$

Es stellt sich ein partikulares Integral dar in der Form:

$$\begin{aligned}
 (q_2) = & -\eta \left\{ \frac{q_{c1}^2}{2\omega^2} (\beta^2 + \omega^2) e^{-2\beta t} [A_{11} \cos(2\omega t - 2\delta - \delta_{11}) - B_1] \right. \\
 & + \frac{q_{01}}{\omega} \sqrt{\beta^2 + \omega^2} C_n e^{-(\beta + \beta_n)t} \\
 & \quad \cdot [A_{12} \cos((\omega + \omega_n)t - (\delta + \delta_n) - \delta_{12}) \\
 & \quad + A_{21} \cos((\omega - \omega_n)t - (\delta - \delta_n) - \delta_{21})] \\
 & + \frac{q_{01}}{\omega} \sqrt{\beta^2 + \omega^2} C_m e^{-(\beta + \beta_m)t} \\
 & \quad \cdot [A_{13} \cos((\omega + \omega_m)t - (\delta + \delta_m) - \delta_{13}) \\
 & \quad + A_{31} \cos((\omega - \omega_m)t - (\delta - \delta_m) - \delta_{31})] \\
 & + \frac{1}{2} C_n^2 e^{-2\beta_n t} [A_{22} \cos(2\omega_n t - 2\delta_n - \delta_{22}) - B_2] \\
 & + \frac{1}{2} C_m^2 e^{-2\beta_m t} [A_{33} \cos(2\omega_m t - 2\delta_m - \delta_{33}) - B_3] \\
 & + C_n C_m e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \\
 & \quad \cdot [A_{22} \cos((\omega_n + \omega_m)t - (\delta_n + \delta_m) - \delta_{23}) \\
 & \quad + A_{33} \cos((\omega_n - \omega_m)t - (\delta_n - \delta_m) - \delta_{32})] \Big\}.
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks für q_2 in die Differentialgleichung, Anwendung der Formel

$$\cos x = \cos \delta_{ij} \cos(x - \delta_{ij}) - \sin \delta_{ij} \sin(x - \delta_{ij})$$

auf die Glieder der rechten Seite der Differentialgleichung und Identifizierung der Koeffizienten der gleichnamigen trigonometrischen Funktionen gleicher Argumente der beiden Seiten dieser Gleichung erhalten wir als Angabe der 9 A_{ij} und der 3 B_i :

$$\begin{aligned}
 A_{11} &= \{(\beta^2 - 3\omega^2)^2 + 16\beta^2\omega^2\}^{-1/2}, \quad B_1 = (\beta^2 + \omega^2)^{-1}, \\
 A_{12} &= \{(\beta_n^2 - \omega_n(\omega_n + 2\omega))^2 + 4\beta_n^2(\omega_n + \omega)^2\}^{-1/2}, \\
 A_{21} &= \{(\beta_n^2 - \omega_n(\omega_n - 2\omega))^2 + 4\beta_n^2(\omega_n - \omega)^2\}^{-1/2}, \\
 A_{13} &= \{(\beta_m^2 - \omega_m(\omega_m + 2\omega))^2 + 4\beta_m^2(\omega_m + \omega)^2\}^{-1/2}, \\
 A_{31} &= \{(\beta_m^2 - \omega_m(\omega_m - 2\omega))^2 + 4\beta_m^2(\omega_m - \omega)^2\}^{-1/2}, \\
 A_{22} &= \{((2\beta_n - \beta)^2 - (2\omega_n - \omega)(2\omega_n + \omega))^2 \\
 & \quad + 16(2\beta_n - \beta)^2\omega_n^2\}^{-1/2}, \quad B_2 = (\beta^2 + \omega^2)^{-1}, \\
 A_{33} &= \{((2\beta_m - \beta)^2 - (2\omega_m - \omega)(2\omega_m + \omega))^2 \\
 & \quad + 16(2\beta_m - \beta)^2\omega_m^2\}^{-1/2}, \quad B_3 = (\beta^2 + \omega^2)^{-1},
 \end{aligned}$$

$$A_{23} = \left\{ ((\beta_n + \beta_m - \beta)^2 - (\omega_n + \omega_m - \omega)(\omega_n + \omega_m + \omega))^2 + 4(\beta_n + \beta_m - \beta)^2 (\omega_n + \omega_m)^2 \right\}^{-1/2},$$

$$A_{33} = \left\{ ((\beta_n + \beta_m - \beta)^2 - (\omega_n - \omega_m - \omega)(\omega_n - \omega_m + \omega))^2 + 4(\beta_n + \beta_m - \beta)^2 (\omega_n - \omega_m)^2 \right\}^{-1/2}.$$

Die neuen Phasenwinkel werden durch die folgenden Ausdrücke angegeben:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta_{11} &= \frac{4\beta\omega}{(\beta^2 - 3\omega^2)}, & \operatorname{tg} \delta_{12} &= \frac{2\beta_n(\omega_n + \omega)}{(\beta_n^2 - \omega_n(\omega_n + 2\omega))}, \\ \operatorname{tg} \delta_{21} &= \frac{2\beta_n(\omega_n - \omega)}{(\beta_n^2 - \omega_n(\omega_n - 2\omega))}, & \operatorname{tg} \delta_{13} &= \frac{2\beta_m(\omega_m + \omega)}{(\beta_m^2 - \omega_m(\omega_m + 2\omega))}, \\ \operatorname{tg} \delta_{31} &= \frac{2\beta_m(\omega_m - \omega)}{(\beta_m^2 - \omega_m(\omega_m - 2\omega))}, \\ \operatorname{tg} \delta_{22} &= \frac{4(2\beta_n - \beta)\omega_n}{((2\beta_n - \beta)^2 - (\omega_n - \omega)(2\omega_n + \omega))}, \\ \operatorname{tg} \delta_{33} &= \frac{4(2\beta_m - \beta)\omega_m}{((2\beta_m - \beta)^2 - (2\omega_m - \omega)(2\omega_m + \omega))}, \\ \operatorname{tg} \delta_{23} &= \frac{2(\beta_n + \beta_m - \beta)(\omega_n + \omega_m)}{((\beta_n + \beta_m - \beta)^2 - (\omega_n + \omega_m - \omega)(\omega_n + \omega_m + \omega))}, \\ \operatorname{tg} \delta_{32} &= \frac{2(\beta_n + \beta_m - \beta)(\omega_n - \omega_m)}{((\beta_n + \beta_m - \beta)^2 - (\omega_n - \omega_m - \omega)(\omega_n - \omega_m + \omega))}. \end{aligned}$$

Der solchergestalt erhaltenen partikulären Lösung fügen wir die allgemeine Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 q_2}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_2}{dt} + (\beta^2 + \omega^2) q_2 = 0$$

hinzu, welche in der Form:

$$[q_2] = \frac{q_{02}}{\omega} \sqrt{\beta^2 + \omega^2} e^{-\beta t} \cos(\omega t - \delta) = 0$$

geschrieben werden kann, mit $\operatorname{tg} \delta = \frac{\beta}{\omega}$, $\omega = \kappa \varepsilon$, wie schon früher ausgeführt.

Für $\Phi_3 = 0$ haben wir also die Lösung:

$$q_2 = [q_2] + (q_2)$$

mit den Frequenzen ν , 2ν , $(\nu + \nu_n)$, $(\nu - \nu_n)$, $(\nu + \nu_m)$, $(\nu - \nu_m)$, $2\nu_n$, $2\nu_m$, $(\nu_n + \nu_m)$, $(\nu_n - \nu_m)$ und den entsprechenden Dämpfungskonstanten β , 2β , $(\beta + \beta_n)$, $(\beta + \beta_n)$, $(\beta + \beta_m)$, $(\beta + \beta_m)$, $2\beta_n$, $2\beta_m$, $(\beta_n + \beta_m)$, $(\beta_n - \beta_m)$.

Wegen der Form von A_{32} kann die Kombinationsfrequenz $(\nu_n - \nu_m)$ unter Umständen stark hervortreten im Vergleich mit den übrigen Kombinationsfrequenzen, wenn $(m - n)$ klein ist (z. B. für $m - n = 1$ oder 2).

Die Lösung der Differentialgleichung

$$\Phi_3 = \frac{d^2 q_3}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_3}{dt} + (\beta^2 + \omega^2 + \eta) q_3 + 2\eta q_1 q_2 = 0$$

bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Wir erhalten Frequenzen von ν , 2ν , 3ν , ν_n , $2\nu_n$, $3\nu_n$, ν_m , $2\nu_m$, $3\nu_m$, sowie von Summen und Differenzen der einfachen und zweifachen Zahlen ν , ν_n , ν_m . Die Amplituden der partikulären Lösung der inhomogenen Gleichung $\Phi_3 = 0$ erhalten als Faktoren Produkte der Amplituden von q_1 und q_2 , und da diese letzten Amplituden einzeln klein sind, so werden die auszurechnenden Amplituden sehr klein, so daß wir erwarten dürfen, daß die aus $\Phi_3 = 0$ fließenden Kombinationsschwingungen denen aus $\Phi_2 = 0$ hervorgehenden gegenüber zurücktreten werden, weshalb wir uns die etwas mühsame und gewiß einen allzu großen Platz verlangende Ausrechnung der in q_3 vorkommenden Amplituden sparen wollen. Dasselbe gilt in noch höherem Maße den übrigen Gleichungen $\Phi_4 = 0$, $\Phi_5 = 0$, ...

Wir begnügen uns also mit dem Ansatz:

$$q = q_1 x + q_3 x^2 = \{q_1 + ([q_2] + (q_2)) x\} x^2,$$

wobei x unbestimmt bleibt.

Um eine gewisse Übersicht über den ziemlich komplizierten Schwingungsvorgang zu gewinnen, betrachten wir näher die Frequenz

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\pi \varepsilon}{2\pi} = \frac{\varepsilon}{h}.$$

ε ist die dem dritten Elektron E_3 durch die Ausstrahlung der zwei andern Elektronen zugeführte und noch nicht wieder ausgestrahlte Energie, bezeichnet also den jeweils strahlungsfähigen Energievorrat von E_3 , welcher die Eigenschwingungen der Ladung des E_3 bestimmt und zugleich die erzwungenen Schwingungen derselben ermöglicht. In welcher Weise die Energie ε dem Elektron E_3 zugeführt wird, ob momentan, absatzweise oder gleichmäßig ansteigend, darauf brauchen wir hier nicht näher einzugehen. Unter Voraussetzung einer mäßigen Zuführung müssen wir erwarten, daß wegen der augenblicklich

eintretenden Ausstrahlung die Menge von ε nur sehr klein bleiben wird im Vergleich mit ε_n und ε_m . Wir können deshalb $\omega = 2\pi\nu = \kappa\varepsilon$ und $2\omega = 2\kappa\varepsilon$ gegenüber $\omega_n = 2\pi\nu_n = \kappa\varepsilon_n$ und $\omega_m = 2\pi\nu_m = \kappa\varepsilon_m$ vernachlässigen. Nach solchen Vereinfachungen können wir näherungsweise schreiben:

$$(28) \left\{ \begin{aligned} q &= (q_{01}x + q_{02}x^2)e^{-\beta t} \cos(\omega t - \delta) + \frac{a_n e^{-\beta_n t}}{(\omega_n^2 - \beta_n^2)} \cos(\omega_n t - \delta_n) \\ &+ \frac{a_m e^{-\beta_m t}}{(\omega_m^2 - \beta_m^2)} \cos(\omega_m t - \delta_m) \\ &+ \eta \left\{ \frac{q_{02}^2 x^2}{\omega^2} e^{-2\beta t} \left(\frac{1}{3} \cos(2\omega t - \Delta_{11}) - 1 \right) \right. \\ &+ \frac{q_{01} x a_n}{(\omega_n^4 - \beta_n^4)} e^{-\beta_n t} [\cos(\omega_n t - \Delta_{12}) + \cos(\omega_n t + \Delta_{21})] \\ &+ \frac{q_{01} x a_m}{(\omega_m^4 - \beta_m^4)} e^{-\beta_m t} [\cos(\omega_m t - \Delta_{13}) + \cos(\omega_m t + \Delta_{31})] \\ &- \frac{a_n^2}{2(\omega_n^2 - \beta_n^2)^2} e^{-2\beta_n t} \left[\frac{1}{4(\omega_n^2 + \beta_n^2)} \cos(2\omega_n t - \Delta_{22}) - \frac{1}{\omega^2} \right] \\ &- \frac{a_m^2}{2(\omega_m^2 - \beta_m^2)^2} e^{-2\beta_m t} \left[\frac{1}{4(\omega_m^2 + \beta_m^2)} \cos(2\omega_m t - \Delta_{33}) - \frac{1}{\omega^2} \right] \\ &- \frac{a_n a_m}{(\omega_n^2 - \beta_n^2)(\omega_m^2 - \beta_m^2)} e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \left[\frac{1}{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} \right. \\ &\quad \cdot \cos((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23}) \\ &\quad \left. + \frac{1}{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} \cos((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32}) \right] \Big\}. \end{aligned} \right.$$

Was uns indessen hier am meisten interessiert, wenn wir uns auf den klassischen Standpunkt der Strahlungstheorie stellen, ist nicht einfach der Ladungsausschlag q , sondern die mit den erzwungenen Schwingungen verbundene Ausstrahlung vom Elektron E_3 , die proportional zu $\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \left(\frac{d^2 q}{dt^2}\right)^2$ gesetzt werden möge. Wir wollen in dieser Beziehung besonders die Kombinationsfrequenzen $(\nu_n + \nu_m)$ und $(\nu_n - \nu_m)$ betrachten. Wir haben:

$$(29a) \left\{ \begin{aligned} &\frac{d^2}{dt^2} \left\{ e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \cos((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23}) \right\} \\ &= e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \{ [(\beta_n + \beta_m)^2 - (\omega_n + \omega_m)^2] \cos((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23}) \\ &\quad + 2(\beta_n + \beta_m)(\omega_n + \omega_m) \sin((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23}) \} \\ &= e^{-(\beta_n + \beta_m)t} ((\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2) \cos((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23} - \Theta_{23}); \\ &\quad \text{tg } \Theta_{23} = \frac{2(\beta_n + \beta_m)(\omega_n + \omega_m)}{(\beta_n + \beta_m)^2 - (\omega_n + \omega_m)^2}. \end{aligned} \right.$$

$$(29b) \left\{ \begin{aligned} & \frac{d^2}{dt^2} \left\{ e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \cos((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32}) \right\} \\ &= e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \cdot [(\beta_n + \beta_m)^2 - (\omega_n - \omega_m)^2] \cos((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32}) \\ &+ 2(\beta_n + \beta_m)(\omega_n - \omega_m) \sin((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32}) \} \\ &= e^{-(\beta_n + \beta_m)t} ((\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2) \cos((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32} - \Theta_{32}); \\ &\quad \text{tg } \Theta_{32} = \frac{2(\beta_n + \beta_m)(\omega_n - \omega_m)}{(\beta_n + \beta_m)^2 - (\omega_n - \omega_m)^2}. \end{aligned} \right.$$

Also:

$$(29c) \left\{ \begin{aligned} & - \frac{\eta a_n a_m}{(\omega_n^2 - \beta_n^2)(\omega_m^2 - \beta_m^2)} \frac{d^2}{dt^2} \\ & \cdot \left\{ e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \left[\frac{\cos((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23})}{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} + \frac{\cos((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32})}{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} \right] \right\} \\ &= - \frac{\eta a_n a_m e^{-(\beta_n + \beta_m)t}}{(\omega_n^2 - \beta_n^2)(\omega_m^2 - \beta_m^2)} \\ & \cdot [\cos((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23} - \Theta_{23}) + \cos((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32} - \Theta_{32})]. \end{aligned} \right.$$

Die zeitlichen Stromänderungen der Ladungsschwingungen der Kombinationsfrequenzen $(\nu_n + \nu_m)$ und $(\nu_n - \nu_m)$ des Elektrons E_3 besitzen, wie man sieht, nach den stattgefundenen Vereinfachungen dieselbe Amplitude, trotz der Verschiedenheit der Amplituden der Ladungsschwingungen selbst.

Hieraus müssen wir schließen, daß, wenn die gedämpften induzierenden Schwingungen einzeln und voneinander unabhängig auftreten, und die induzierten Schwingungen als Kombinationsschwingungen aufzufassen sind, die genannte Energieausstrahlung der letzteren in der Form von Summenschwingungen, $\nu = (\nu_n + \nu_m)$, ebenso stark auftreten wird, wie in der Form von Differenzenschwingungen, $\nu = (\nu_n - \nu_m)$.

Sehen wir zu, ob die Erfahrung Anzeigen in dieser Richtung gibt.

Das sogenannte Viellinienspektrum des Wasserstoffs wird bekanntlich der Wasserstoffmolekel (H_2) zugeschrieben. Es ist doch denkbar, daß einige Linien, die in den Wellenlängentabellen für dieses Spektrum aufgeführt sind, dem Wasserstoffatom gehören und als Ausschlag von Kombinationen genannter Art zutage treten. Die Frage ist, ob es da Linien gibt, deren Wellenzahl $\nu = \frac{10^8}{\lambda} = \left(\frac{1}{\lambda_n} + \frac{1}{\lambda_m} \right) 10^8$ gesetzt werden kann.

Verfasser hat, trotz ziemlich umfangreicher Arbeit, nur einen Fall gefunden, der solcher Kombinationsgleichung genügt. Die Linie $\lambda = 6031,9 \text{ \AA}$ hat die Wellenlängenzahl in Luft $\frac{10^8}{6031,9} = 16578,524$. Nehmen wir die Rydberg-Konstante für Wasserstoff $N_\omega = 109677,691$, $n = 3$, $m = 5$, so haben wir $N_\omega \left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} \right) = 12186,41 + 4387,11 = 16573,52$ als Wellenzahl in vacuo. Das Verhältnis $16578,524 : 16573,520 = 1,0003$ liegt dem Brechungsindex für Luft (1,00029) sehr nahe. Die Angabe $\nu = \nu_n + \nu_m$ für $n = 3$ und $m = 5$ paßt also hier sehr gut. Da aber, wie gesagt, bisher nur eine einzelne solche Kombination gefunden worden ist, so mag dieser Fall ein reiner Zufall sein, und wir können daraus gegenwärtig nichts Bestimmtes schließen.

An der Stelle im Spektrum, wo die Balmerlinie H_α ($\lambda = 6562,8 \text{ \AA}$) liegt, möchte eine Kombinationslinie mit der Wellenzahl $\nu = N_\omega \left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{6^2} \right)$ auftreten, indem für H_α die Wellenzahl

$$\nu = N_\omega \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right), \text{ und } N_\omega \left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{6^2} \right) = N_\omega \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5}{36} N_\omega$$

ist. Ob eine solche Kombinationslinie wirklich vorkommt und sich den Komponenten der genannten Balmerlinie überlagern kann, ist wohl schwer zu sagen.

Könnten wir sagen, daß die Amplitude des Ladungsausschlages q oder des Stromes $-\frac{dq}{dt} = s$ maßgebend sei für die Intensität der betreffenden Lichterscheinung, so würden wir erwarten, daß die Differenzschwingungen ($\nu_n - \nu_m$) stärker zutage kommen als die Summenschwingungen ($\nu_n + \nu_m$), weil für die betreffenden Amplitudenfaktoren gelten werden:

$$\frac{1}{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} > \frac{1}{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2},$$

oder in

$$- \frac{d}{dt} \left\{ e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \left(\frac{\cos((\omega_n - \omega_m)t - A_{32})}{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} + \frac{\cos((\omega_n + \omega_m)t - A_{23})}{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} \right) \right\}$$

$$= e^{-(\beta_n + \beta_m)t} \left(\frac{\cos((\omega_n - \omega_m)t - A_{32} - \eta_{32})}{+ \sqrt{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}} + \frac{\cos((\omega_n + \omega_m)t - A_{23} - \eta_{23})}{+ \sqrt{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}} \right),$$

$$(\operatorname{tg} \eta_{23} = (\omega_n + \omega_m)/(\beta_n + \beta_m), \quad \operatorname{tg} \eta_{32} = (\omega_n - \omega_m)/(\beta_n + \beta_m)),$$

$$\frac{1}{+ \sqrt{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}} > \frac{1}{+ \sqrt{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}}.$$

Die Analogie mit den akustischen Erscheinungen wäre dann vollkommener als nach den vorhergehenden Berechnungen der zweiten Differentialquotienten der betrachteten Glieder von q .

Ohne auf Spekulationen hierüber einzugehen, glauben wir es richtig, grundsätzlich bei der Differentialgleichung (7) und den daraus hervorgehenden, auch mit den Quantenvorschriften tatsächlich verträglichen Ergebnissen stehen zu bleiben, und den in Anknüpfung an die Helmholtz-Waetzmannsche Theorie abgeleiteten Kombinationsfrequenzen gegenwärtig nur eine sekundäre Rolle zuzuschreiben, wie schon vorher angedeutet.

Oslo, 29. März bis 24. Oktober 1927.

(Eingegangen 26. Oktober 1927)

3.

(1)

die
ma
kan
Dif
leit

(2)

wol
qu
den
sta
Gle
leg
fro
W
W
den
dis
ge

(3)

Da
zu
Gr

di
M
de

3. Über die Eikonalgleichung in allgemein anisotropen Medien;

von Philipp Frank

Wenn durch

$$(1) \quad S(x, y, z) = t$$

die Gestalt einer Wellenfront zur Zeit t gegeben ist, so nennt man S die *Eikonal*- oder Wellenfunktion. In isotropen Medien kann man bekanntlich für S sehr einfach eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung, die *Eikonalgleichung*, herleiten. Sie lautet

$$(2) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{v^2} = \frac{n^2}{c^2},$$

wobei v und n , die Lichtgeschwindigkeit und der Brechungsquotient, bekannte Funktionen des Ortes, also in unserem Fall der rechtwinkligen Koordinaten x, y, z sind und c die konstante Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet. Die Gleichung (2) erhält man gewöhnlich durch folgende Überlegung. Wir zeichnen uns zwei benachbarte Lagen der Wellenfront, die den Zeitwerten t_0 und $t_0 + dt$ entsprechen mögen. Wenn wir annehmen, daß die Lichtstrahlen normal auf der Wellenfront stehen und wir uns das Stück eines Strahls zwischen den beiden Fronten zeichnen, die an dieser Stelle die Normaldistanz dn haben sollen, so ist nach der Bedeutung der Lichtgeschwindigkeit und Gleichung (1):

$$(3) \quad v = \frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dS}.$$

Da ferner der Differentialquotient nach der Normalrichtung zu den Flächen konstanter S -Werte der absolute Betrag des Gradienten von S ist, folgt unmittelbar Gleichung (2).

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß man auf genau dieselbe Art auch die Eikonalgleichung für *beliebig anisotrope* Medien erhalten kann. Wir müssen nur die Annahme, daß der Lichtstrahl normal auf der Wellenfront steht, durch die

allgemeinere ersetzen, daß die zur Wellenfront senkrechte Komponente w der Geschwindigkeit des Lichtstrahls

$$(4) \quad w = v \cos(v, n)$$

möglichst groß ausfallen soll. Im Falle der Isotropie, wo v von der Richtung unabhängig ist, folgt daraus $\cos(v, n) = 1$, also das Normalstehen des Strahls auf der Welle. Da diese sich mit der Geschwindigkeit w fortbewegt, nennen wir w auch die *Wellengeschwindigkeit*. Die Forderung, daß sie möglichst groß sein soll, ersetzt uns das Fermatsche Prinzip der kürzesten Lichtzeit und ermöglicht es, die Eikonalgleichung ohne Zurückgehen auf die Variation eines Integrals abzuleiten. Unsere Methode bildet so eine physikalische Deutung der von C. Carathéodory¹⁾ bei allgemeinen Variationsproblemen verwendeten Methode, bei der ohne Bildung der ersten Variation des Integrals, wie sie seit Lagrange üblich war, die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung aufgestellt wird, die in unserem Fall eben in die Eikonalgleichung übergeht.

Wir nehmen nun an, daß die Lichtgeschwindigkeit v nicht nur von x, y, z , sondern auch von den Richtungskosinussen des Lichtstrahls α, β, γ in beliebiger Weise abhängt. Wir setzen

$$(5) \quad \frac{1}{v} = f(x, y, z, \alpha, \beta, \gamma),$$

wo f eine Funktion ihrer sechs Argumente ist, von der wir außer den notwendigen Stetigkeitseigenschaften nur voraussetzen, daß sie in den α, β, γ positiv definit ist, d. h. nur für verschwindende α, β, γ verschwindet.

Die geometrische Gestalt eines Lichtstrahls sei etwa durch die drei Gleichungen

$$(6) \quad x = x(u), \quad y = y(u), \quad z = z(u)$$

gegeben, wo u ein beliebiger Parameter sein soll. Bezeichnen wir die Ableitungen nach u mit x', y', z' , so kann man (5) auch

$$(7) \quad \frac{1}{v} = f\left(x, y, z, \frac{x'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}, \frac{y'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}, \frac{z'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}\right)$$

1) Vgl. C. Carathéodory in Riemann-Webers Differentialgleichungen der Physik. 7. Aufl., herausgegeben von Ph. Frank und R. v. Mises, 1. Bd. S. 180 ff.

schreiben. Wir betrachten zunächst die von x, y, z ausgehenden Lichtstrahlen während einer so kleinen Zeit τ , daß wir während derselben die Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit v vom Ort vernachlässigen, also die Strahlen als Gerade ansehen können. Es seien ferner ξ, η, ζ die Koordinaten des Punktes, bis zu dem das Licht in der Zeit τ gelangt ist, und zwar [in bezug auf den Ausgangspunkt x, y, z . Dann ist $\xi = \alpha v \tau$, $\eta = \beta v \tau$, $\zeta = \gamma v \tau$ und daher

$$(8) \quad v \tau = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2};$$

nach (5) ist dann die Gleichung der „infinitesimalen Wellenfläche“ zur Zeit τ in den laufenden Koordinaten ξ, η, ζ

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}}{v} = f\left(x, y, z, \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}}, \frac{\eta}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}}, \frac{\zeta}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}}\right), \\ \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = \tau. \end{cases}$$

Setzen wir

$$(10) \quad f\left(x, y, z, \frac{\xi}{v}, \frac{\eta}{v}, \frac{\zeta}{v}\right)v = F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta),$$

so lautet die Gleichung dieser infinitesimalen Welle einfach $F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) = \tau$. Diese Fläche heißt in der Variationsrechnung nach Carathéodory die *Indikatrix*, und F als Funktion von ξ, η, ζ ist für die unmittelbare Umgebung des Punktes x, y, z geradezu die Eikonalfunktion. Unsere Aufgabe ist nun, aus dieser „Elementarwelle“ die Eikonalfunktion im großen zu berechnen. Das geschieht geometrisch bekanntlich durch Huyghenssche Konstruktion, analytisch durch die Aufstellung der Eikonalgleichung und deren Integration.

Wenn wir analog zu (10) die Funktion

$$(11) \quad \begin{cases} F(x, y, z, x', y', z') = f\left(x, y, z, \frac{x'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}, \frac{y'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}, \frac{z'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}\right), \\ \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} = 1 \end{cases}$$

einführen, so ist F in x', y', z' homogen vom ersten Grade. Berechnen wir die Zeit s , die das Licht braucht, um eine durch die Gleichungen (5) gegebene Kurve zu durchlaufen, so erhalten wir, wenn wir das Bogenelement

$$ds = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} du$$

einführen, wegen der Homogenität von F

$$(12) \quad S = \int \frac{ds}{v} = \int F(x, y, z, x', y', z') du.$$

Das ist aber die allgemeinste Gestalt eines Integrals, dessen extreme Werte zu untersuchen den Gegenstand eines allgemeinen positiv definiten Variationsproblems in der Weierstrassischen Parameterdarstellung¹⁾ bildet. In unserem Fall verlangt das Fermatsche Prinzip, daß die Lichtstrahlen (6) die Extremalen des Integrals (12) sein sollen. Wir wollen uns aber hier dieses Prinzips nicht bedienen, sondern direkt die Eikonalgleichung aus der Forderung herleiten, daß w in (4) ein Maximum sein soll. Wir haben es also nicht mit einem Variationsproblem, sondern auch im allgemeinsten Fall der Anisotropie mit einer gewöhnlichen Maximaufgabe zu tun.

Wenn die Eikonalfunktion wieder wie in (1) durch S bezeichnet wird, und der Lichtstrahl die Gleichung (6) hat, finden wir für den Winkel zwischen Strahl und Wellennormale

$$(13) \quad \cos(v, n) = \frac{x' \frac{\partial S}{\partial x} + y' \frac{\partial S}{\partial y} + z' \frac{\partial S}{\partial z}}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} \sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2}}$$

und die Maximalbedingung für die Richtungsgrößen x', y', z' des Lichtstrahls schreibt sich nach (4), (11) und (13)

$$(14) \quad W = \frac{x' \frac{\partial S}{\partial x} + y' \frac{\partial S}{\partial y} + z' \frac{\partial S}{\partial z}}{F(x, y, z, x', y', z') \sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2}} = \text{Max.}$$

Der reziproke Wert dieses Ausdruckes entspricht dem

1) Nach unserer Herleitung ist F in x', y', z' schon homogen vom ersten Grade, wie es bei dieser Darstellung verlangt wird. Wenn aber irgendeine beliebige Darstellung der infinitesimalen Wellenfläche um den Punkt x, y, z in den laufenden Koordinaten ξ, η, ζ vorliegt, so kann man immer diese Fläche auch in der Gestalt $F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) = 1$ darstellen, wobei F in ξ, η, ζ homogen vom ersten Grade ist. Man muß nur diejenige Lösung der partiellen Differentialgleichung

$$\xi \frac{\partial F}{\partial \xi} + \eta \frac{\partial F}{\partial \eta} + \zeta \frac{\partial F}{\partial \zeta} - F = 0$$

suchen, die auf der vorgegebenen Fläche den konstanten Wert 1 annimmt.

„geodätischen Gefälle“ bei Carathéodory.¹⁾ Da bei der Bedingung (14) nur die x' , y' , z' als veränderlich betrachtet werden, folgt durch Nullsetzen der partiellen Ableitungen von w nach diesen Größen:

$$(15) \quad \frac{\partial F}{\partial x'} = \lambda \frac{\partial S}{\partial x}, \quad \frac{\partial F}{\partial y'} = \lambda \frac{\partial S}{\partial y}, \quad \frac{\partial F}{\partial z'} = \lambda \frac{\partial S}{\partial z},$$

$$(16) \quad \lambda = \frac{F(x, y, z, x', y', z')}{x' \frac{\partial S}{\partial x} + y' \frac{\partial S}{\partial y} + z' \frac{\partial S}{\partial z}}.$$

Nun ist nach (14)

$$(17) \quad \frac{1}{\lambda} = w \sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2}.$$

Da nach (1) S die Zeit darstellt, gilt analog zu der im isotropen Fall geltenden Gl. (3) jetzt, wo nicht v , sondern w die Wellengeschwindigkeit ist:

$$(18) \quad w = \frac{dn}{dS} = \frac{1}{|\text{grad } S|}.$$

Daraus folgt nach (17) $\lambda = 1$ und nach (15) für die Richtungsgrößen x' , y' , z' des Lichtstrahls

$$(19) \quad \frac{\partial F}{\partial x'} = \frac{\partial S}{\partial x}, \quad \frac{\partial F}{\partial y'} = \frac{\partial S}{\partial y}, \quad \frac{\partial F}{\partial z'} = \frac{\partial S}{\partial z}.$$

Das bedeutet zunächst, daß der Lichtstrahl nach dem Sprachgebrauche der Variationsrechnung „transversal“ zu der Wellenfläche liegt. Da F in x' , y' , z' homogen vom ersten Grade ist, sind die Ableitungen von F nach x' , y' , z' in diesen homogen vom nullten Grade, d. h. sie hängen nur von deren beiden Verhältnissen $\left(\frac{y'}{x'}\right.$ und $\left.\frac{z'}{x'}\right)$ ab. Da also die linken Seiten der Gl. (19) Funktionen dieser beiden Größen sind, lassen diese sich aus den drei Gl. (19) eliminieren und man erhält eine Beziehung zwischen den rechten Seiten von (19), welche natürlich auch noch die x, y, z enthält, also für S eine partielle Differentialgleichung der Gestalt:

$$(20) \quad H\left(x, y, z, \frac{\partial S}{\partial x}, \frac{\partial S}{\partial y}, \frac{\partial S}{\partial z}\right) = 0.$$

Das ist das Analogon zu Gl. (2), also die *Eikonalgleichung* für den Fall der allgemeinsten Anisotropie. Man kann ihre Bedeutung noch etwas anders formulieren.

1) a. a. O. S. 181.

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{du} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \quad \frac{dy}{du} = \frac{\partial H}{\partial p_y}, \quad \frac{dz}{du} = \frac{\partial H}{\partial p_z} \\ \frac{dp_x}{du} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \quad \frac{dp_y}{du} = -\frac{\partial H}{\partial y}, \quad \frac{dp_z}{du} = -\frac{\partial H}{\partial z} \end{array} \right.$$

Dabei ist für H die aus (27) bestimmte Funktion einzusetzen. Da diese nur bis auf einen Faktor M bestimmt ist, kann man auch in den Gl. (30) HM anstatt M einsetzen. Wenn man das tut, so werden dadurch, weil nach (22) $H=0$ gilt, die rechten Seiten der Gl. (30) alle mit demselben Faktor M multipliziert. Die Verhältnisse der Differentiale dx , dy , dz , dp_x , dp_y , dp_z werden dadurch nicht geändert. Auf die Gestalt der Lichtstrahlen hat also die Wahl des Faktors M keinen Einfluß, sondern nur auf die Wahl des Parameters u , durch den die einzelnen Punkte des Strahls individualisiert werden. Jeder Wahl von M , also jeder möglichen Annahme über die „Hamiltonsche Funktion“ H ist durch die Gleichungen

$$(31) \quad du = \frac{dx}{\frac{\partial H}{\partial p_x}} = \frac{dy}{\frac{\partial H}{\partial p_y}} = \frac{dz}{\frac{\partial H}{\partial p_z}}$$

eine Verteilung des Parameters u längs des Lichtstrahls zugeordnet. Wähle ich im isotropen Fall z. B. die Hamiltonsche Funktion in der Gestalt $H = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} - \frac{1}{v}$, so folgt für den Parameter $du = ds$, wobei $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$ das Bogenelement längs des Lichtstrahls ist.

(Eingegangen 17. Oktober 1927)

**4. Über die Richtungsverteilung
der von polarisierten Röntgenstrahlen
ausgelösten Elektronen;
von Fritz Kirchner**

Unter diesem Titel habe ich vor einiger Zeit über Messungen mit der Nebelkammermethode berichtet¹⁾, in denen die Verteilung der Anfangsrichtungen der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen in bezug auf den elektrischen Vektor der Strahlung in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung systematisch untersucht wurde. Dabei hat sich ergeben, daß die Verteilungskurve der Comptonschen Rückstoßelektronen ein (relativ schwaches) Maximum in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor zeigt; dieses Resultat wird verständlich, wenn man jedem gestreuten Lichtquantum nach dem Impulserhaltungssatz ein Rückstoßelektron zuordnet, dessen Emissionsrichtung mit der Streustrahlrichtung und der Primärstrahlrichtung in einer Ebene liegt. Andererseits ergab sich für die Richtungsverteilungskurve der lichtelektrischen Emission ein ausgeprägtes Maximum in der Richtung des elektrischen Vektors; die Verteilungskurve selbst erwies sich für die lichtelektrische Emission als unabhängig von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung im Bereich von 0,3 bis 0,8 ÅE. und von der Ablösungsarbeit der Elektronen im Bereich von etwa 300 bis 3000 Volt. Die Form der Richtungsverteilungskurve für die lichtelektrische Emission ergab sich nach Ausschaltung der wesentlichsten Fehlerquelle als etwas flacher als eine Sinusquadratkurve (Fig. 7 der II. Mitteilung). Die Abweichungen der experimentellen Kurve von der Sinusquadratkurve nach der Seite der schwächeren Konzentration waren zum Teil etwas größer als der nach der Statistik zu erwartende Fehlerbereich; es wurde aber trotzdem Übereinstimmung mit der Sinusquadrat-

1) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 81. S. 1113. 1926; 83. S. 521. 1927.

kurve angenommen, weil noch zwei Fehlerquellen vorlagen, die zwar zum Teil nach dem Ergebnis der experimentellen Beobachtungen, zum andern Teil nach einfachen Überschlagsrechnungen als unwesentlich erkannt und deshalb nicht näher diskutiert wurden, die aber doch als die wahrscheinliche Ursache der beobachteten kleinen Abweichungen nach ihrer Richtung und abgeschätzten Größe angenommen werden konnten. (S. 532 der II. Mitteilung.) Da nun in neueren Arbeiten von anderer Seite¹⁾ wiederholt die, wie gleich vorweggenommen sei, ganz unzutreffende Behauptung aufgestellt worden ist, die eine der beiden in Frage stehenden Fehlerquellen sei die Ursache für alle Abweichungen von einer bestimmten Richtung, die bei den Versuchen sowohl an polarisierten Strahlen²⁾, wie an unpolarisierten Strahlen³⁾ bisher beobachtet worden sind, will ich im folgenden noch einmal etwas näher, als das in meiner Arbeit geschehen ist, auf die Überlegungen eingehen, welche mich veranlaßten, die fragliche Fehlerquelle als unwesentlich nicht näher zu diskutieren.

Es handelt sich um die Fehlerquelle Nr. 1 (S. 529 der II. Mitteilung): „Eine Richtungsänderung der Bewegung des Elektrons, bevor es in seiner anfänglichen Bewegungsrichtung eine merkliche Strecke im Gas zurückgelegt hat.“ Als Ursache einer solchen Richtungsänderung können in Frage kommen:

1. Eine allmähliche Richtungsänderung infolge der gewöhnlichen Zusammenstöße mit den Gasmolekülen, wobei erst durch sehr *viele* kleine Einzelablenkungen eine Ablenkung überhaupt merklich wird.
2. Eine plötzliche starke Richtungsänderung infolge eines nahezu zentralen Stoßes des beobachteten Elektrons
 - a) auf ein anderes Elektron,
 - b) auf einen Atomkern.

Der Fall 1 scheidet von vornherein aus, weil beim Be-

1) E. C. Watson, Proc. Nat. Acad. Americ. 13. S. 584. August 1927; vgl. ferner E. C. Watson, Phys. Rev. 29. S. 752. 1927; 30. S. 485. 1927 (Oktober) und Loughridge, Phys. Rev. 30. S. 493. 1927 (Oktober).

2) F. W. Bubb, Phys. Rev. 23. S. 137. 1924; F. Kirchner, Ann. d. Phys. 83. S. 521. 1927.

3) W. Bothe, Ztschr. f. Phys. 26. S. 59. 1924; P. Auger, Journ. d. Phys. 8. S. 85. 1927.

trachten jeder Nebelkammeraufnahme ohne weiteres ersichtlich ist, daß eine Richtungsänderung von dieser Art erst am Ende der Elektronenbahn merklich wird, wo die Geschwindigkeit des Elektrons bereits stark abgesunken ist; aber auch da, wo eine solche Richtungsänderung schon merklich ist, würde man noch ohne Schwierigkeit eine Tangente an die gekrümmte Bahn legen können.

Der Fall 2a) scheidet ebenfalls aus, weil das gestoßene Elektron nach den gewöhnlichen Stoßgesetzen eine Energie von der gleichen Größenordnung wie diejenige des stoßenden Elektrons übernehmen müßte und demnach als Zweigbahn sichtbar werden würde, wenn es dem stoßenden Elektron eine merkliche Richtungsänderung erteilen soll.

Es bleibt demnach nur der Fall 2b): zentraler Stoß auf einen Atomkern. Auf diesen Fall kann man die Rutherford'sche Streuungstheorie anwenden, wie die richtige Bestimmung der Kernladungszahl aus der Häufigkeit der plötzlichen Ablenkungen gezeigt hat.¹⁾ Nach dieser Theorie ist der Bruchteil $K \cdot d\Phi$ aller Elektronen, welcher auf der kleinen Strecke x eine Ablenkung zwischen Φ und $\Phi + d\Phi$ erfährt, gegeben durch:

$$(1) \quad K \cdot d\Phi = \pi \cdot N \cdot x \cdot \left(\frac{eE}{2T} \right)^2 \cdot \cot \frac{\Phi}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{\Phi}{2}} d\Phi.$$

Darin bedeutet N die Anzahl der im Kubikzentimeter vorhandenen Atomkerne, e die Elektronenladung, E die Kernladung und T die kinetische Energie des Elektrons. Berücksichtigt man noch, daß die eine Richtung des elektrischen Vektors vor der entgegengesetzten nicht ausgezeichnet ist, so kann man noch den Ablenkungswinkel $180 - \Phi$ hinzunehmen und erhält dann für die Wahrscheinlichkeit einer Ablenkung Φ (bzw. $180 - \Phi$):

$$(2) \quad \left\{ K \cdot d\Phi = \pi \cdot N \cdot x \cdot \left(\frac{eE}{2T} \right)^2 \cdot \left[\cot \frac{\Phi}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \frac{\Phi}{2}} + \cot \left(\frac{180 - \Phi}{2} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{180 - \Phi}{2} \right)} \right] \right\} \cdot d\Phi.$$

In bezug auf diese Gleichung befinde ich mich in Überein-

1) Z. B. C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. 104. S. 206. 1923.

stimmung mit E. C. Watson¹⁾; ich befinde mich außerdem auch in Übereinstimmung mit ihm in bezug auf die Feststellung, daß die Messungen von Bubb ebenso wie meine früheren Messungen einen steileren Anstieg zeigten wie die Sinusquadratkurve.²⁾

Nach Watson soll nun aber der Ausdruck für K die ganze Verteilungskurve darstellen; er zeigt in seiner Fig. 2, daß, wenn man K für die Abszisse $\varphi = 45$ (vom elektrischen Vektor aus gerechnet) so wählt, daß es auf die experimentelle Kurve fällt, dann auch die Werte von K für $\Phi = 90 - 50$ und für $\Phi = 40$ auf die experimentelle Kurve fallen. Aber schon der Punkt K für $\varphi = 30$ liegt sehr weit von der experimentellen Kurve entfernt; leider ist nicht angegeben, wo die nicht mehr gezeichneten Punkte hinfallen würden, — für den Punkt K auf $\Phi = 10^\circ$ würde sich nämlich im Maßstab der Fig. 2³⁾ eine Ordinate von rund 7 Metern ergeben! Unter diesen Umständen kann man doch wohl schwerlich behaupten, daß der angegebene Ausdruck für K die „Form“ der lateralen Verteilungskurve mit überraschender Genauigkeit darstellt“ (a. a. O. S. 587).

Wie steht es nun mit der absoluten Größe der Ausbreitung, die durch K gegeben wird, und von der Watson ebenfalls Übereinstimmung mit der Erfahrung behauptet, ohne allerdings zahlenmäßige Belege dafür zu geben? Wir wollen berechnen, welcher Bruchteil der Elektronen, die zu Anfang eine gemeinsame Bewegungsrichtung haben mögen (nämlich die Richtung des elektrischen Vektors), auf einer bestimmten kleinen Strecke x eine bestimmte Ablenkung erleidet, die infolge der Kleinheit der Strecke x nicht mehr beobachtet werden kann. Der Bruchteil der Elektronen, die eine Ablenkung *größer* als Φ_0 erleiden, ist nämlich gegeben durch:

$$(3) \quad \int_{\Phi=\Phi_0}^{\Phi=\frac{\pi}{2}} K d\Phi = \pi \cdot N \cdot x \cdot \left(\frac{eE}{2T} \right)^2 \cdot \left\{ \cot^2 \frac{\Phi_0}{2} - \cot^2 \frac{180 - \Phi_0}{2} \right\}.$$

Zunächst sollte hiernach die Anzahl der Elektronen, welche

1) E. C. Watson, Proc. Nat. Acad. 13. S. 587. 1927.

2) F. Kirchner, Phys. Ztschr. 27. S. 800. 1926 und Ann. d. Phys. 83. S. 524. 1927.

3) Proc. Nat. Acad. 13. S. 586. 1927.

z. B. eine Anfangsrichtung besitzen, die um mehr als 45° von der Richtung des elektrischen Vektors abweicht, proportional sein dem Quadrat der Kernladungszahl $Z = \frac{E}{e}$ und dem Quadrat der Wellenlänge $\lambda = \frac{h \cdot c}{T}$ der Röntgenstrahlen. Experimentell ließ sich aber zwischen $Z = 7$ (Stickstoff der Luft) und $Z = 18$ (Argon) kein Unterschied feststellen, trotzdem die Zerstreuung im Argon hätte $\left(\frac{18}{7}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} = 3,3$ mal so stark sein sollen, wie in Luft. Andererseits ergaben auch die Auswertungen zweier verschiedener Wellenlängengebiete, deren eines bei $0,35 \text{ \AA E.}$ und deren anderes bei $0,6 \text{ \AA E.}$ seinen Schwerpunkt hatte, keinen Unterschied (Fig. 2 der II. Mitteilung), trotzdem die Zerstreuung im zweiten Falle rund $\left(\frac{0,6}{0,35}\right)^2 = 3$ mal so stark hätte sein sollen. Aus diesen Tatsachen hatten wir geschlossen, daß die Messungen durch Zerstreuung nicht wesentlich beeinflußt sein konnten.

Um den Absolutwert der Zahl der um einen bestimmten Mindestwinkel abgelenkten Elektronen zu bestimmen, muß man eine Annahme machen über die Größe von x . Watson nimmt diese Größe zu $0,8 \text{ mm}$ an; dies erscheint mir aber zu hoch gegriffen zu sein, da man bei guten Aufnahmen den Verlauf der Elektronenspur schon an den ersten Zehntelmillimetern erkennen kann. Wir wollen trotzdem x zu $\frac{1}{2} \text{ mm}$ annehmen und erhalten dann aus Gleichung (3) für den Bruchteil der Elektronen, die durch Streuung in Stickstoff von $\frac{3}{4}$ Atmosphärendruck auf einer Strecke $x = 0,05 \text{ cm}$ eine Ablenkung von mehr als z. B. $57,5^\circ$ erfahren, wenn ihre Geschwindigkeit zu rund 30000 Volt ($\lambda \approx 0,4 \text{ \AA E.}$) angenommen wird:

$$\frac{\pi \cdot 5,5 \cdot 10^{19} \cdot 0,75 \cdot 0,05 (4,77 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 49 \cdot 300^2}{4 \cdot (30000)^2} \cdot \left(\cot^2 \frac{57,5^\circ}{2} - \cot^2 \frac{180-57,5^\circ}{2} \right) = 0,0054,$$

d. h. nur $0,54 \text{ Proz.}$, oder bei einer Gesamtzahl von 400 ausgemessenen Spuren nur 2 Elektronenspuren dürften um mehr als 45° von der Richtung des elektrischen Vektors abweichen;

1) Die Streuung erstreckt sich auf einen Kegel mit dem Öffnungswinkel $> 57,5^\circ$; die Auswertung mißt aber die Projektion der Kegelmantellinien auf die Ebene senkrecht zur Strahlrichtung, also im Mittel 45° .

nach dem Experiment zeigen aber von 400 Spuren etwa 80—100 eine größere Abweichung als 45° . Wenngleich die theoretische Zahl für Argon 3,3mal so hoch ist wie für Stickstoff, so bleibt sie doch mit 7 Elektronen gegenüber 80—100 noch wesentlich unter der statistischen Fehlergrenze. Übrigens macht aber der Verlauf der experimentellen Verteilungskurve in der Nähe des elektrischen Vektors sehr wahrscheinlich, daß der Einfluß der Zerstreuung auf die Auswertungsergebnisse noch kleiner ist, als er hier angenommen wurde; der immer noch steile Anstieg der integralen Verteilungskurve in Fig. 7 der II. Mitteilung in der Nähe des elektrischen Vektors müßte nämlich sonst entweder doch noch auf subjektive Bevorzugung der Richtung des elektrischen Vektors bei der Auswertung oder auf eine zufällige (statistische) Häufung zurückgeführt werden, die aber beide nach meinem Ermessen ziemlich unwahrscheinlich sind.

In gleicher Weise und zum Teil a fortiori unhaltbar ist der Versuch, die Richtungsverteilung als durch Streuung verursacht zu deuten, gegenüber den Experimenten an unpolarisierten Strahlen von W. Bothe und P. Auger. Bei den Versuchen z. B. von P. Auger mit 80 KV-Strahlen in Wasserstoff mit Argonzusatz müßten, wenn die Richtungsverteilung nur durch Streuung zustande käme, nach dem obigen Ausdruck für $\int K d\Phi$ mehr als 99 Proz. der gesamten Elektronenemission innerhalb eines Kegels mit dem Öffnungswinkel 5 Grad um eine feste Richtung liegen.

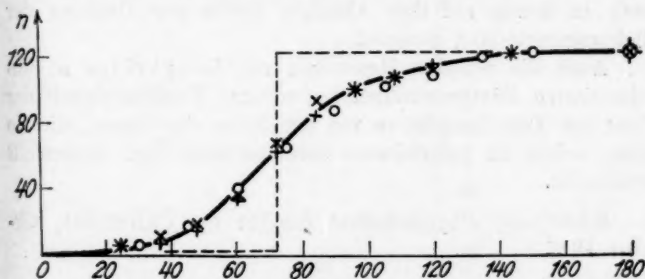
Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß auch die neuesten Messungen¹⁾ von Loughridge, der im gleichen Laboratorium wie Watson arbeitet und in gleicher Weise wie dieser die Richtungsverteilung durch Zerstreuung erklären will²⁾, in selten schöner und klarer Weise die Unhaltbarkeit der Watsonschen Hypothese demonstrieren, wenn man sie richtig interpretiert. Loughridge hat an unpolarisierten Röntgenstrahlen die Verteilung der Anfangsrichtungen der Photoelektronen in bezug auf die Strahlrichtung gemessen, und zwar an 91 Spuren³⁾ in Wasserstoff, 123 in Luft und 231 in

1) Loughridge, Phys. Rev. 30. S. 488. 1927 (Oktober).

2) Loughridge, Phys. Rev. 30. S. 493. 1927.

3) In der Fig. 2 von Loughridge sind nicht 91, sondern nur 89 Messungen eingetragen!

Argon. Das Resultat seiner Messungen gibt er in der Weise an, daß er die Zahl der in einen bestimmten Winkelbereich (12° , bzw. 15°) fallenden Anfangsrichtungen als Funktion desjenigen Winkels aufträgt, den dieser Winkelbereich mit der Strahlrichtung bildet. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß die rein statistischen Schwankungen das Resultat stark beeinflussen, weil die Zahl der in die einzelnen Winkelbereiche fallenden Spuren recht klein bleibt. Die größte beim Wasserstoff überhaupt auftretende Ordinate ist 24; diese Ordinate ist also infolge der statistischen Schwankungen schon mit einem mittleren Fehler von mindestens $\sqrt{\frac{1}{24}}$, d. h. mehr als 20 Proz. behaftet. Diese Fehlerquelle kann man verringern, wenn man aus den Beobachtungen zunächst nicht die differentiale, sondern die integrale Verteilungskurve ermittelt.¹⁾ Dies habe ich mit den Beobachtungen von Loughridge an Hand seiner Fig. 2 (a. a. O.) durchgeführt; als Resultat ergibt sich die folgende Figur, in der die Beobachtungen in Wasserstoff (x) und Argon (+) im gleichen Maßstab aufgetragen sind wie diejenigen in Luft (o).



Richtungsverteilung der Photoelektronen nach Messungen von Loughridge (Phys. Rev. 30. S. 492. Oktober 1927) in bezug auf die Strahlrichtung

in Wasserstoff: x
in Luft: o
in Argon: +

Die Kurve habe ich nach Gutdünken durch sämtliche Beobachtungspunkte gelegt. Die Figur zeigt klar und deutlich,

1) Vgl. P. Auger, Journ. d. Phys. 8. S. 85. 1927; F. Kirchner, Ann. d. Phys. 83. S. 521. 1927.

daß auch die neuesten Beobachtungen von Loughridge eine Unabhängigkeit der Form der Verteilungskurve von der Natur des Gases liefern, wie sie früher schon an polarisierten Strahlen vom Verf. festgestellt worden ist. Würde die ganze Verteilung durch Zerstreuung verursacht sein, so müßten die Tangenten des am stärksten ansteigenden mittleren Kurventeiles sich beim Wasserstoff und Argon nach Gleichung (2) auf S. 901 ungefähr wie 75:1¹⁾ verhalten; d.h. aber, wenn die Kurve des Argons durch die Beobachtungen gegeben ist, dann müßte diejenige des Wasserstoffs den in der Figur gestrichelt (----) gezeichneten Verlauf haben.

Zusammenfassung

Die in der Wilsonkammer beobachtete Richtungsverteilung der von Röntgenstrahlen emittierten Elektronen kann nicht, wie dies neuerdings von E. C. Watson versucht wurde, als durch Zerstreuung im Gas verursacht gedeutet werden; die Zerstreuung ist weder in bezug auf ihre Winkelabhängigkeit, noch in bezug auf ihre absolute Größe zur Deutung der Richtungsverteilung geeignet.

Auch die neuesten Messungen von Loughridge an unpolarisierten Röntgenstrahlen liefern eine Unabhängigkeit der Form der Verteilungskurve von der Natur des Gases, wie sie früher schon an polarisierten Strahlen vom Verf. festgestellt worden ist.

München, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1927.

1) Besäße die Kammer reine H₂-Füllung, dann würde dieses Verhältnis nach Gleichung (2) gegeben sein durch $18^2:2 = 162:1$; wegen des Wasserdampfes, dessen Druck etwa 20 mm betragen mag, ermäßigt sich das Verhältnis ungefähr auf die oben angegebene Zahl.

(Eingegangen 7. November 1927)

5. *Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Metalle
als Probleme der freien Weglänge;
von G. Borelius*

Im folgenden soll kurz gezeigt werden, daß die experimentellen Erfahrungen betreffend die Elektrizitäts- und Wärmeleitung der legierten oder verfestigten Metalle in ihren Beziehungen zueinander und zu denen der reinen Metalle sich mit Hilfe des Begriffs der freien Weglänge sehr einfach systematisieren und überblicken lassen. Dabei geht auch hervor, daß

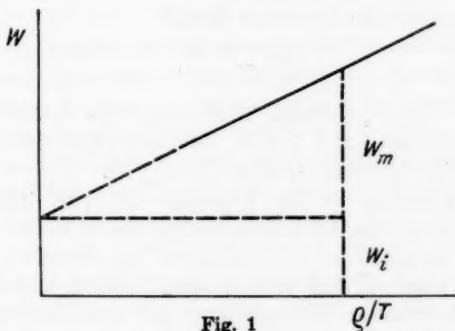


Fig. 1

die Resultate einer neulich veröffentlichten schönen experimentellen Untersuchung von Grüneisen und Goens¹⁾ sich in anderer Weise deuten lassen, als sie von diesen Autoren gedeutet wurden.

Die wichtigsten Resultate von Grüneisen und Goens können mit Hilfe der Fig. 1 beschrieben werden. Die Figur gibt bei konstanter Temperatur die Abhängigkeit des spezifischen Wärmewiderstandes w von dem Verhältnis des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ zur absoluten Tempe-

1) E. Grüneisen und E. Goens, Ztschr. f. Phys. 44. S. 615. 1927.

ratur T . Proben desselben Metalles von verschiedener Reinheit, Verfestigung und Korngröße gaben Punkte auf einer, in der Figur voll ausgezogenen, Geraden (Gesetz der isothermen Geraden). Die Fortsetzung dieser Geraden trifft immer die w -Achse an der positiven Seite. Die Verfasser zerlegen nun (vgl. Fig. 1) den Wärmewiderstand jeder Probe in zwei Teile, einen metallischem w_m und einen nichtmetallischem w_i , d. h.

$$(1) \quad w = w_m + w_i.$$

Wird nur der metallische Anteil berücksichtigt, bekommt die Konstante des Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Gesetzes

$$(2) \quad \frac{\rho}{w_m T} = Z,$$

die sich aus der Neigung der Geraden ergibt, bei tiefen Temperaturen bei allen untersuchten Metallen nahe denselben Wert, und zwar den von Drude berechneten. Weiter gilt schätzungsweise für das reine Metall

$$(3) \quad \frac{w_i}{w_m} = \frac{k \Theta}{T},$$

wo Θ die charakteristische Temperatur des betreffenden Metalles bezeichnet, und k eine Konstante von der Größe $1/6$ bis $1/8$ (beim ferromagnetischen Fe $1/4$) ist.

Die Anregung zu der Annahme von zwei Anteilen des Wärmewiderstandes ist wahrscheinlich durch die von Königsberger¹⁾ aufgestellte und besonders von Eucken gestützte Annahme gegeben, daß sich in den Metallen eine den Elektronen zukommende Wärmeleitung und eine dem Atomgitter zukommende überlagern. Die beiden Annahmen sind indessen nicht identisch, schließen vielmehr einander gegenseitig aus, denn es können nicht gleichzeitig die Wärmeleitungsanteile und die Wärmewiderstandsanteile additiv sein. Die von Grüneisen und Goens behauptete Additivität der Anteile des Wärmewiderstandes würde voraussetzen, daß die Metalle an sich eine unendlich große Wärmeleitung besäßen, die teils durch die Elektronen, teils durch andere Ursache gestört werden könnte. (Ich habe selbst früher aus der Annahme, daß die Elektronenbewegungen eine Ursache zum thermischen

1) J. Königsberger, Phys. Ztschr. 8. S. 237. 1907.

Widerstand statt zur Wärmeleitung sein sollte, eine Ableitung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes versucht¹⁾, halte aber jetzt diese Annahme für wenig wahrscheinlich). Mit der folgenden Deutung der Resultate von Grüneisen und Goens finden wir keinen Grund für eine solche Zerlegung des Widerstandes.

Wir wenden uns nun zuerst der Elektrizitätsleitung zu und machen die folgenden Ansätze, deren Gültigkeit zum größten Teil schon recht allgemein angenommen worden ist:

1. Der elektronentheoretische Ausdruck für die Leitfähigkeit enthält die mittlere freie Weglänge als Faktor. Dies ist den meisten bisherigen Theorien gemeinsam.

2. Im reinen, unverfestigten Einkristall wird die freie Weglänge von den Wärmebewegungen im Gitter begrenzt und nimmt deshalb mit wachsender Temperatur ab. Diese Annahme ist zuerst von W. Wien²⁾ aufgestellt und begründet worden.

3. Im unreinen Metall kommt (bei Mischkristallbildung) hierzu noch eine Begrenzung der freien Weglänge durch die Wirkung der Fremdatome und zwar in einer von der Temperatur unabhängigen Weise. Dies ist eine Erweiterung des Ansatzes von Højendahl³⁾, daß beim absoluten Nullpunkte die Elektronen sich längs einer Atomreihe frei von Atom zu Atom bewegen und daß ihre freien Weglängen erst beim Übergang zwischen Atomen verschiedener Art gebrochen werden. Wir lassen aber hier die speziellen Annahmen über die Art der Elektronenbewegung, die in dem Ansatz von Højendahl enthalten sind, beiseite, da sie jedenfalls für die hier zu besprechenden Erscheinungen nicht wesentlich sind.

4. Im verfestigten Metalle werden die freien Weglängen auch in einer von der Temperatur unabhängigen Weise durch die bei der Bearbeitung hervorgerufenen Störungen (Gleitebenen u. dgl.) im Gitter begrenzt. Dieser an sich sehr wahrscheinliche Ansatz, der vielleicht nicht früher gemacht worden ist, wird durch die weitgehende Ähnlichkeit der Wir-

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 57. S. 278. 1918.

2) W. Wien, Vorlesungen über neuere Probleme der Theor. Physik, S. 29. Leipzig 1913.

3) K. Højendahl, Phil. Mag. 48. S. 349. 1924.

kungen von Verunreinigungen und Verfestigung gestützt. Im feinkristallinen Materiale ist dann eine solche störende Einwirkung auch bei den Korngrenzen, bei denen metallischer Kontakt besteht, zu erwarten.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die freie Weglänge eines beliebigen fortschreitenden Leitungselektrons innerhalb eines bestimmten kleinen Abstandes von der Größenordnung eines Atomabstandes beendet werden soll, sei im reinen Einkristall S_i . Im unreinen und verfestigten Vielkristall kommt hierzu noch die Wahrscheinlichkeit S_k , die die Summe der Wahrscheinlichkeiten für Bruch durch Fremdatome, Störungen im Gitter und Korngrenzen ausmacht und die von der Temperatur unabhängig angenommen werden muß. Bei tiefen Temperaturen und ziemlich reinen Metallen, wo die Wahrscheinlichkeiten S_i und S_k noch klein sind, können wir sie, ohne wesentlichen Fehler zu machen, einfach addieren, und die mittlere freie Weglänge L wird bis auf Längen der Größenordnung des Atomabstandes dieser Wahrscheinlichkeitsumme umgekehrt proportional¹⁾, d. h. es ist

$$(4) \quad \frac{1}{L} = \text{Konst.} (S_i + S_k).$$

Der spezifische elektrische Widerstand ϱ ist nun proportional $1/L$ und wir schreiben

$$(5) \quad \varrho = \alpha (S_i + S_k) = \alpha S_i + \alpha S_k,$$

αS_i wird somit der Widerstand des reinen Einkristalles, αS_k der sogenannte Zusatzwiderstand. Aus der experimentellen Erfahrung, daß der Zusatzwiderstand nur wenig von der Temperatur abhängt, schließen wir, da S_k konstant ist, daß auch die Größe α angenähert unabhängig von der Temperatur sein muß. Die charakteristische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der reinen Metalle ist somit im wesentlichen S_i zuzuschreiben.

Wir gehen dann zur Wärmeleitung über und machen zunächst nur die Annahme, daß auch der Wärmetransport im Metalle von einer mittleren freien Weglänge bestimmt wird, deren Größe teils von der Wahrscheinlichkeit S_i für Bruch des freien Wärmetransports durch die Wärmebewegungen der

1) Vgl. G. Borelius, Ann. d. Phys. 77. S. 109. 1925.

Atome, teils von der Wahrscheinlichkeit S'_k für Bruch durch Fremdatome und Unregelmäßigkeiten im Gitter begrenzt wird. Das Gesetz von Wiedemann-Franz läßt vermuten, daß diese Wahrscheinlichkeiten mit den entsprechenden S_i und S_k bei der Elektronenbewegung recht eng verknüpft sein müssen. Wir machen doch hierüber keine besondere Annahme, sondern überlassen es, den folgenden Vergleich mit der Erfahrung zu zeigen, worin diese Verknüpfung besteht. Zum Vergleich mit dem elektrischen Widerstande eignet sich am besten das Produkt wT aus Wärmewiderstand und absoluter Temperatur, das, von ganz tiefen Temperaturen abgesehen, ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie der elektrische Widerstand aufweist. Wir schreiben in Analogie mit der Gleichung (2)

$$(6) \quad wT = \beta(S'_i + S'_k) = \beta S'_i + \beta S'_k.$$

Die Zusatzgröße $\beta S'_k$ ändert sich erfahrungsgemäß auch hier recht wenig mit der Temperatur und β ist, da S'_k unabhängig von der Temperatur sein muß, als angenähert konstant anzusehen. Der mit der absoluten Temperatur angenähert proportionale Zuwachs von wT bei den reinen Metallen bei höheren Temperaturen ist somit im wesentlichen dem Faktor S'_i zuzuschreiben.

Wir können deshalb zunächst die Übereinstimmung zwischen S_i und S'_i konstatieren, daß sie beide (bei nicht ferromagnetischen Metallen) bei hohen Temperaturen angenähert proportional mit T anwachsen.

Vergleichen wir dann die zwei Gleichungen (5) und (6) mit den Erfahrungen von Grüneisen und Goens, ergibt sich folgendes:

1. Das „Gesetz der isothermen Geraden“, das wir auch so formulieren können, daß bei gegebener Temperatur für Proben verschiedener Reinheit und Verfestigung eine lineare Beziehung zwischen wT und ρ besteht, gibt wegen (5) und (6) eine lineare Beziehung auch zwischen S_k und S'_k . Da im reinen unverfestigten Einkristall beide gleich Null sein müssen, folgt hieraus Proportionalität zwischen S_k und S'_k . Einen mit der Natur von S_k und S'_k verträglichen physikalischen Sinn bekommt diese Proportionalität nur in dem speziellen Falle, daß

$$(7) \quad S'_k = S_k$$

ist. Die Ursache zu dem „Gesetz der isothermen Geraden“ ist somit nach dieser Auffassung einfach die, daß der freie Transport sowohl von Elektronen als Wärmeenergie bei den Fremdatomen und Störungsflächen im Gitter gebrochen wird. (Das Gesetz würde besonders leicht verständlich sein, wenn die Wärmeenergie von den Elektronen getragen oder jedenfalls mit den Elektronen mitbewegt sein sollte.)

2. Die Umstände, unter denen Grüneisen und Goens das Gesetz von Wiedemann-Franz-Lorenz erfüllt fanden, sind wegen (7), wie man sich durch eine einfache Rechnung leicht überzeugen kann, damit gleichbedeutend, daß bei tiefen Temperaturen

$$(8) \quad \frac{\alpha}{\beta} = Z$$

gleich dem Drudeschen Wert der Konstanten dieses Gesetzes wird, d. h. das Gesetz würde bei tiefen Temperaturen gut erfüllt gewesen sein, wenn die thermischen und elektrischen mittleren freien Weglängen, bzw. die Größen S , gleich gewesen wären, denn in diesem Falle sollte nach (5) und (6)

$$\frac{q}{wT} = \frac{\alpha}{\beta}$$

gewesen sein.

3. Die Erfahrung, daß die isotherme Gerade die w -Achse in der Figur an der positiven Seite schneidet, zeigt, wenn (7) gültig ist, daß bei gegebener Temperatur

$$(9) \quad S'_i > S_i$$

sein muß. Weiter folgt aus den Gleichungen (1), (2), (3), (5), (6) und (8), wenn berücksichtigt wird, daß bei reinen Metallen $S'_k = S_k = 0$ ist, nach einfacher Umformung die schätzungsweise gültige Beziehung

$$(10) \quad \frac{S'_i}{S_i} = 1 + k \frac{\Theta}{T}.$$

S_i nimmt somit gegen S'_i mit abnehmender Temperatur an Gewicht ab.

Während die unter 1. und 2. erwähnten experimentellen Erfahrungen von unserem Gesichtspunkt aus eine sehr einfache Erklärung erhalten, mögen die Resultate unter 3. zunächst befremdend erscheinen. Eben diese Beziehungen eröffnen aber eine interessante Aussicht, die Erfahrungen bei

höheren Temperaturen mit denen über die Supraleitung zu verknüpfen. Sie sagen nämlich aus, daß die bei tiefen Temperaturen häufigsten Energieumsetzungen die für die Elektrizitätsleitung maßgebenden Elektronenbewegungen nicht beeinflussen. Es ist dann nicht mehr so ganz überraschend, daß die elektrische Leitfähigkeit bei den supraleitenden Metallen ins Unendliche wachsen kann, während die Wärmeleitung noch im supraleitenden Gebiete normale Werte aufweist. Ganz unaufgeklärt bleibt wohl immer noch die Steilheit der Widerstandsanstiege im Sprungpunkte und die Lagen dieser Punkte. Vielleicht können genaue Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit von S_i und S'_i darüber Aufschluß geben.

Wir haben die obigen Ausführungen so allgemein als möglich gehalten und uns keine speziellen Modelle der Leitung angeschlossen, und zwar, weil wir hervorheben wollen, daß die erhaltenen Beziehungen allgemeinere Gültigkeit haben können als irgendein zurzeit bestehendes Modell. Vielleicht ist aber die Darstellung dadurch etwas abstrakt geworden, und es mag aufklärend sein, die Möglichkeiten zu besprechen, unsere Auffassung mit dem augenblicklich rechnerisch am weitesten durchgeführten Elektronenmodell der Leitung, die neulichst veröffentlichte Modifikation der Drude-Lorentzschen Elektronengastheorie durch Sommerfeld¹⁾ zu vereinigen. Sommerfeld betrachtet das Elektronengas als in bestimmter Weise entartet und erreicht dadurch wesentliche Vorteile gegenüber der älteren Theorie. Die Konstante des Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Gesetzes erhält einen mit den experimentellen Resultaten gut verträglichen Wert recht nahe dem Drudeschen, der Anteil der Elektronenenergie zur spezifischen Wärme wird klein, und die thermoelektrischen Größen werden von richtiger Größenordnung. Wir können hierzu den von unserem Gesichtspunkt aus grundwesentlichen Vorteil hinzufügen, daß die mittlere freie Weglänge im Ausdrucke für die spezifische Leitfähigkeit ($1/\rho$) mit einem von der Temperatur unabhängigen Ausdrucke multipliziert erscheint (in der alten Theorie war darin noch der Faktor \sqrt{T} enthalten). Dies stimmt mit der

1) A. Sommerfeld, Die Naturwissensch. 15. S. 825. 1927.

Forderung an Konstanz der Größe α in unserer Gleichung (5), zu der wir gekommen waren, überein. Für die zukünftige Prüfung der Theorie ist es auch von Bedeutung, daß die mittlere freie Weglänge direkt berechnet werden kann. Es ergibt sich z. B. für Silber bei 0°C etwa $L = 700 \text{ \AA}$. Die Sommerfeldsche Theorie erklärt wie jede Theorie, die eine Übertragung der Wärme direkt durch die Elektronen annimmt, ohne weiteres unsere Gleichungen (7), und die Gleichung (8) folgt mit der Ableitung des Wiedemann-Franz-Lorenz-schen Gesetzes. Die Gleichungen (9) und (10) erfordern dagegen z. B. die zusätzliche Annahme, daß die Leitungselektronen Energie quantenmäßig aufnehmen und abgeben können, ohne daß ihre Richtung und ihre im elektrischen Felde erhaltene zusätzliche Energie verloren geht. Wir erwähnen in diesem Zusammenhange auch, daß zwei alte Schwierigkeiten der Elektronengasttheorie durch die Arbeit von Sommerfeld noch nicht geklärt worden sind, nämlich der Mangel an Verständnis der Verschiedenheit der thermoelektrischen Größen in verschiedenen Richtungen der nicht regulären Metallkristalle, sowie die charakteristischen Gesetzmäßigkeiten der Leitung in metallischen Mischkristallen.

Als radikaler Gegensatz und vielleicht zurzeit wichtigster Konkurrent der Elektronengasttheorie steht der oben erwähnte Ansatz von Højendahl, nach dem sich die Elektronen längs der Atomreihen bewegen sollten. Der Ansatz hat deshalb besonderes Gewicht, weil er in unmittelbarer Weise die Gesetzmäßigkeiten der Elektrizitätsleitung in den Mischkristallen erklärt. Auch hier läßt sich die mittlere freie Weglänge auf einen Umweg berechnen. So wurde¹⁾ für Silber bei 0°C L zu 24 Atomabständen berechnet. Die Theorie ist aber in anderen Richtungen noch wenig ausgeformt worden.

Stockholm, November 1927.

1) G. Borelius, a. a. O. 1925.

(Eingegangen 10. November 1927)

**6. Wellenmechanische Eigenwertprobleme und
Integration durch Reihen;
von F. Brouwer**

1. Allgemeines

In diesen Annalen hat K. Bechert¹⁾ darauf hingewiesen, daß zur Berechnung der Eigenwerte in den Randwertproblemen der Wellenmechanik zwei Methoden angewandt worden sind. Die zweite Methode, wonach die fragliche Differentialgleichung direkt durch einen Potenzreihenansatz integriert wird, soll hier untersucht werden. Es sei in der Differentialgleichung

$$(1) \quad \sum F_p(x) \cdot y^{(p)} = 0 \quad p = 0, 1 \dots n.$$

$F_p(x)$ ein Polynom in x mit nur 2 Gliedern, (1) also eine Differentialgleichung der Form

$$(2) \quad \sum (a_p x^{k_p} + b_p x^{l_p}) \cdot y^{(p)} = 0 \quad p = 0, 1 \dots n,$$

worin wir voraussetzen, daß $k_p > l_p$. Setzt man in (2)

$$(3) \quad y = \sum A_m x^m,$$

so findet man eine Koeffizientenrelation. Hierin werden nur zwei verschiedene Koeffizienten auftreten, wenn:

$$(4) \quad \begin{cases} k_{n-p} - (n-p) = k_0 \\ k_{n-p} - (n-p) = l_0 \end{cases} \quad p = 0, 1, 2 \dots n,$$

was sich leicht nachprüfen läßt. Nun ist

$$(5) \quad \begin{cases} a_{n-p} x^{k_{n-p}} y^{(n-p)} \\ = a_{n-p} \sum m(m-1) \dots (m-n+p+1) A_m x^{m-n+k_{n-p}+p}, \end{cases}$$

also wegen (4)

$$(6) \quad \begin{cases} a_{n-p} x^{k_{n-p}} y^{(n-p)} \\ = a_{n-p} \sum m(m-1) \dots (m-n+p+1) A_m x^{m+k_0}. \end{cases}$$

Der Koeffizient von x^{m+k_0} aus dem „ k -Teil“ von (2) ist also nach Einführung von (3) in (2):

1) K. Bechert, Ann. d. Phys. 83. S. 905. 1927.

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_m \{ a_0 + a_1 m + a_2 m(m-1) + \dots \\ \quad + a_n m(m-1) \dots (m-n+1) \} \end{array} \right.$$

und der Koeffizient von x^{m+l_0} aus dem „ l -Teil“:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_m \{ b_0 + b_1 m + b_2 m(m-1) + \dots \\ \quad + b_n m(m-1) \dots (m-n+1) \}. \end{array} \right.$$

Den Koeffizienten von x^{m+l_0} aus dem „ k -Teil“ bekommt man, wenn man in (7) m durch $(m-k_0+l_0)$ ersetzt, also:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{m+l_0-k_0} \{ a_0 + a_1 (m+l_0-k_0) \\ \quad + a_2 (m+l_0-k_0)(m+l_0-k_0-1) + \dots \\ \quad + a_n (m+l_0-k_0) \dots (m+l_0-k_0-n+1) \}. \end{array} \right.$$

Die Form zwischen $\{\}$ in (8) und (9) nennen wir B_m bzw. $B_{m+l_0-k_0}$. Dann ist die fragliche Koeffizientenrelation:

$$A_m B_m + A_{m+l_0-k_0} B_{m+l_0-k_0} = 0$$

oder

$$(10) \quad A_m = - \frac{B_{m+l_0-k_0}}{B_m} \cdot A_{m+l_0-k_0}.$$

Die beiden B sind Polynome in m .

$$(11) \quad B_m = b_n m^n + \dots, \quad B_{m+l_0-k_0} = a_n m^n + \dots$$

Für den Quotienten von zwei aufeinanderfolgenden Gliedern der Reihe hat man

$$\begin{aligned} \frac{U_m}{U_{m+l_0-k_0}} &= \frac{A_m x^m}{A_{m+l_0-k_0} x^{m+l_0-k_0}} \\ &= \frac{A_m}{A_{m+l_0-k_0}} x^{k_0-l_0} = - \frac{B_{m+l_0-k_0}}{B_m} x^{k_0-l_0} \end{aligned}$$

und dann ist wegen (11)

$$(12) \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \left| \frac{U_m}{U_{m+l_0-k_0}} \right| = \left| \frac{a_n}{b_n} \right| x^{k_0-l_0}.$$

Die Reihe ist also konvergent für

$$\left| \frac{a_n}{b_n} \right| x^{k_0-l_0} < 1$$

oder

$$(13) \quad x^{k_0-l_0} < \left| \frac{b_n}{a_n} \right|.$$

Nun folgt aus (4) $k_n - l_n = k_0 - l_0$, und das Konvergenzkriterium wird

$$(14) \quad x^{k_n-l_n} < \left| \frac{b_n}{a_n} \right|.$$

Aus (14) folgt also, daß man aus dem Koeffizienten $(a_n x^{k_n} + b_n x^{l_n})$ von $y^{(n)}$ in (3) schon ansehen kann, für welche Werte von x die fragliche Reihe konvergieren wird.

Weiter ergibt sich aus (14), daß die Reihe für alle endlichen Werte von x konvergent ist, wenn $a_n = 0$.

Für $b_n = 0$ ist unser Verfahren unbrauchbar.

B_m ist ein Polynom des n -ten Grades in m . Also

$$B_m = b_n(m - m_1)(m - m_2) \dots (m - m_n),$$

worin die m_p die Wurzeln sind von $B_m = 0$.¹⁾

Die Koeffizientenrelation wird jetzt:

$$A_m = \frac{-B_{m+l_0-k_0}}{b_n(m-m_1)(m-m_2)\dots(m-m_n)} A_{m+l_0-k_0}.$$

Dies ergibt n verschiedene Reihen bzw. anfangend mit

$$x^{m_1}, x^{m_2}, \dots x^{m_n}.$$

Diese Reihen bilden ein Fundamentalsystem, wenn $m_p \neq m_q$.

2. Die Laplacesche Differentialgleichung

Wenn eine Differentialgleichung nicht das Kriterium (4) befriedigt, ist es oft möglich, sie durch eine Transformation in die verlangte Form zu bringen. So auch die Laplacesche Differentialgleichung

$$(15) \quad U'' + \left(a_0 + \frac{a_1}{x}\right) U' + \left(b_0 + \frac{b_1}{x}\right) U = 0.$$

setzt man

$$U = e^{\alpha x} V,$$

so geht (15) über in:

$$(16) \quad V'' + \left(2\alpha + a_0 + \frac{a_1}{x}\right) V' + \left(\alpha^2 + \alpha a_0 + b_0 + \frac{\alpha a_1 + b_1}{x}\right) V = 0.$$

Wir wählen nun α so daß

$$(17) \quad \alpha^2 + \alpha a_0 + b_0 = 0$$

und schreiben dann für (16)

$$(18) \quad V'' + \left(c + \frac{a_1}{x}\right) V' + \frac{d}{x} V = 0. \quad \begin{cases} c = 2\alpha + a_0 \\ d = \alpha a_1 + b_1 \end{cases}$$

Hier ist $a_n = 0$ [vgl. (14)]; also konvergiert die Reihe für jedes endliche x .

1) Die Gleichung $B_m = 0$ ist genau die determinierende Fundamentalgleichung bei der Methode mittels komplexer Integration.

Jetzt machen wir den Potenzreihenansatz, und wir erhalten dann für Koeffizientenrelation

$$(19) \quad A_m = - \frac{(m-1)c+d}{m(m+a_1-1)} A_{m-1}.$$

Die Wurzeln der Gleichung $B_m \equiv m(m+a_1-1) = 0^1$ sind $m_1 = 0$ und $m_2 = 1 - a_1$. Die Reihen fangen also an mit x^0 und x^{1-a_1} .

Man findet: ($A_0 = 1$) bzw. ($A_{1-a_1} = 1$).

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} V_1 &= 1 + \frac{(-1)}{1!} \frac{d}{a} x + \frac{(-1)^2}{2!} \frac{d(d+c)}{a_1(a_1+1)} x^2 \\ &\quad + \frac{(-1)^3}{3!} \frac{d(d+c)(d+2c)}{a_1(a_1+1)(a_1+2)} x^3 + \dots \\ V_2 &= x^{1-a_1} \left\{ 1 + \frac{(-1)}{1!} \frac{d+(1-a_1)c}{(1-a_1)+1} x \right. \\ &\quad \left. + \frac{(-1)^2}{2!} \frac{\{d+(1-a)c\}\{d+2-a_1c\}}{\{(1-a_1)+1\}\{(1-a_1)+2\}} x^2 + \dots \right\} \end{aligned} \right.$$

Für V_1 setzen wir

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} V_1 &= 1 + \frac{\frac{d}{c}}{a_1} (-cx) + \frac{\frac{d}{c} \left(\frac{d}{c} + 1 \right)}{2! a_1 (a_1 + 1)} (-cx)^2 \\ &\quad + \frac{\frac{d}{c} \left(\frac{d}{c} + 1 \right) \left(\frac{d}{c} + 2 \right)}{3! a_1 (a_1 + 1) (a_1 + 2)} (-cx)^3 + \dots \end{aligned} \right.$$

oder

$$(22) \quad V_1 = F\left(\frac{d}{c}, a, -cx\right)$$

analog der Bezeichnungsweise für die hypergeometrische Reihe. Wir haben jetzt für die allgemeine Lösung der Laplaceschen Differentialgleichung (15)

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} U &= e^{\alpha x} \left\{ C_1 \cdot F\left(\frac{d}{c}, a_1, -cx\right) \right. \\ &\quad \left. + C_2 x^{1-a_1} F\left(\frac{d}{c} + 1 - a_1, 2 - a_1, -cx\right) \right\} \end{aligned} \right.$$

indem α eine Wurzel ist von

$$\alpha^2 + a_0 \alpha + b_0 = 0 \quad \text{und} \quad \begin{cases} c = 2\alpha + a_0 \\ d = a_1 \alpha + b_1. \end{cases}$$

1) Determ. fund. Gleichung. Vgl. Schlesiger, Diff.-Gleichungen 3. Aufl S. 260.

Wenn a eine negative Zahl ist und wenn die Reihe $F\left(\frac{d}{c}, a_1, -cx\right)$ von einem bestimmten Glied an abbricht, bleibt die Lösung auch endlich für $x = \infty$. Die Reihe bricht ab, wenn

$$(24) \quad d + mc = 0.^1)$$

Dann hat man eine Polynomlösung, wofür man findet:

$$(25) \quad P_m(a, cx) = \sum_{p=0}^m \frac{C_m^p}{a(a+1)\dots(a+p-1)} c^p x^p. \quad (a \text{ für } a_1)$$

Von diesen Polynomen beweist man leicht:

$$P_m(a, cx) = P_{m-1}(a, cx) + \frac{cx}{a} P_{m-1}(a+1, cx),$$

$$P_m(a, cx) = \frac{cx}{a} \sum_{p=0}^{m-1} P_p(a+1, cx),$$

$$\frac{d^k}{dx^k} P_m(a, cx) = \frac{m(m-1)\dots(m-k+1)}{a(a+1)\dots(a+k-1)} c^k P_{m-k}(a+k, cx),$$

$$P_m(a, cx) = \frac{a(a-1)\dots(a-k+1)}{m(m+1)\dots(m+k-1)} c^{-k} \frac{d^k}{dx^k} P_{m+k}(a-k, cx).$$

3. Beispiel: Die relativistische Keplerbewegung bei Wasserstoff
Die Hamiltonsche Funktion ist

$$H = mc^2 \left\{ \left(1 + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m^2 c^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} - \frac{e^2}{r^2}.$$

Die $H \cdot P$ wird, mit Schrödingers ψ :

$$\psi_x^2 + \psi_y^2 + \psi_z^2 - \left\{ \left(\frac{E + \frac{e^2}{r}}{mc^2} \right)^2 + 2 \left(\frac{E + \frac{e^2}{r}}{mc^2} \right) \right\} \frac{m^2 c^2}{K^2} \psi^2 = 0.$$

Die Eulersche Gleichung:

$$(26) \quad \Delta \psi + \left(a_0 + \frac{a_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2} \right) \psi = 0$$

mit

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_0 = \frac{E^2}{K^2 c^2} + \frac{2mE}{K^2} \\ a_1 = \frac{2Ee^2}{K^2 c^2} + \frac{2me^2}{K^2} \\ \gamma = \frac{e^2}{Kc} \end{array} \right. \quad \text{Feinstrukturkonstante}$$

1) Allgemein, wenn $B_m + l_0 - k_0 = 0$, vgl. (10) und (11).

Transformation von (32) auf Poolkoordinaten gibt für r

$$(28) \quad U'' + \frac{2(n+1)}{r} U' + \left(a_0 + \frac{a_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2} \right) U = 0.$$

Hierin $U = e^{\alpha r} V$ gibt:

$$(29) \quad V'' + \left(2\alpha + \frac{2n+1}{r} \right) V' + \left(\frac{a}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2} \right) V = 0$$

mit

$$(30) \quad \alpha^2 + a_0 = 0 \quad \text{und} \quad a = a_1 + 2\alpha(n+1).$$

Machen wir den Ansatz $V = \sum A_k r^k$, so folgt die Koeffizientenrelation:

$$(31) \quad A_k = - \frac{2\alpha k + a}{k(k-1) + 2k(n+1) + \gamma^2} A_{k-1}.$$

Wurzeln des Nenners:

$$(32) \quad k_{1,2} = -\left(n + \frac{1}{2}\right) \pm \sqrt{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \gamma^2}.$$

Die Fundamentalreihen fangen also an mit r^{k_1} und r^{k_2} . Für das allgemeine Glied der ersten Reihe findet man:

$$(33) \quad A_{k_1+k} r^{k_1+k} = (-1)^k \frac{\{a + 2\alpha(k_1+1)\} \dots \{a + 2\alpha(k_1+k)\}}{k! (k_1 - k_2 + 1) \dots (k_1 - k_2 + k)} r^{k_1+k}.$$

Die Reihe bricht ab, wenn:

$$(34) \quad a + 2\alpha(k_1 + k) = 0.$$

Setzt man hierin die Werte für a , α und k_1 aus (30), (32) und (27), dann bekommt man

$$(35) \quad \frac{\gamma(m c^2 + E)}{\sqrt{-(E^2 + 2m c^2 E)}} = - \left\{ k + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \gamma^2} \right\}.$$

Lösung von E hieraus gibt mit Vernachlässigung von γ^2 im zweiten Glied:

$$(36) \quad E = m c^2 \left\{ \frac{n+k+1}{\sqrt{(n+k+1)^2 + \gamma^2}} - 1 \right\}, \quad n, k = 1, 2 \dots$$

also die Sommerfeldsche Formel.

Für die exakte Lösung hat man:

$$1 + \frac{E}{m c^2} = \left\{ 1 - \frac{\gamma^2}{\left[k + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \gamma^2} + \gamma^2 \right]} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Amsterdam, November 1927.

(Eingegangen 15. November 1927)

7. *Wellenmechanische Eigenwertprobleme und
Integration durch Reihen. II;*
von F. Brouwer

1. Transformationen

In der vorhergehenden Arbeit¹⁾ brachte ich eine Lösung der Differentialgleichung:

$$(1) \quad \sum (a_p x^{k_p} + b_p x^{l_p}) y^{(p)} = 0 \quad p = 0, 1, \dots, n,$$

worin

$$(2) \quad \begin{cases} k_{n-p} - (n-p) = k_0 \\ l_{n-p} - (n-p) = l_0 \end{cases} \quad k_0 \text{ und } l_0 \text{ ganze Zahlen.}$$

Die Differentialgleichungen der Wellenmechanik weisen meistens nicht die Form (1) auf. Wir suchen dann eine Transformation, die sie in die Form (1) bringt. Die Differentialgleichungen der Wellenmechanik sind alle von der zweiten Ordnung. Also ist die verlangte Form nach der Transformation

$$(3) \quad \begin{aligned} & (a_2 x^{k_0+2} + b_2 x^{l_0+2}) V'' + (a_1 x^{k_0+1} + b_1 x^{l_0+1}) V' \\ & + (a_0 x^{k_0} + b_0 x^{l_0}) V = 0. \end{aligned}$$

Die Reihe, mit der man diese Gleichung integrieren kann, ist konvergent für

$$(4) \quad x^{k_0-l_0} < \frac{|b_2|}{|a_2|} \quad \text{vgl. I (13),}$$

Die Endlichkeit der Lösung wird bei den Problemen immer erfordert für jedes endliche x und, wenn die Reihe abbricht (diskretes Spektrum), für $x = \infty$. Man muß also haben $a_2 = 0$. Dies ist auch bei allen Problemgleichungen der Wellenmechanik der Fall. Wir setzen also in (3) $a_2 = 0$, weiter

$$(5) \quad k_0 - (l_0 + 2) = k$$

und teilen dann durch $b_2 x^{l_0+2}$. Dann bekommt (3) die Form:

$$(6) \quad V'' + \left(a_1 x^{k+1} + \frac{b_1}{x} \right) V' + \left(a_0 x^k + \frac{b_0}{x^2} \right) V = 0.$$

1) Ann. d. Phys. 84. S. 915. 1927. Die hierin vorkommenden Formeln bezeichnen wir mit I.

Die Koeffizienten schreiben wir nach der Teilung wieder a_1 usw. Die Gleichung (6) ist also die Form, in die man die Problemgleichung zu transformieren versucht. Wir nennen (6) die *V-Form* der Problemgleichung:

$$(7) \quad U'' + F_1 \cdot U' + F_2 \cdot U = 0,$$

worin F_1 und F_2 Polynome sind in x , was bei den vorkommenden Problemen immer der Fall ist, und setzen dann:

$$(8) \quad U = f \cdot V.$$

Setzt man (8) in (7), so bekommt man für die *V-Form*

$$(9) \quad V'' + \left(2 \frac{f'}{f} + F_1\right) V' + \left(\frac{f''}{f} + F_1 \frac{f'}{f} + F_2\right) V = 0,$$

(9) und (6) müssen jetzt identisch sein. Also

$$(10) \quad \begin{cases} (a) \left\{ \begin{array}{l} 2 \frac{f'}{f} + F_1 \equiv a_1 x^{k+1} + \frac{b_1}{x}, \\ (b) \left\{ \begin{array}{l} \frac{f''}{f} + F_1 \cdot \frac{f'}{f} + F_2 \equiv a_0 x^k + \frac{b_0}{x^2}. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Die Funktion $f = f(x)$ hat jetzt zwei Forderungen zu genügen.

1. Wenn die Reihenlösung

$$V_1 = \sum A_m x^m$$

von (6) abbricht, wird V_1 für $x = \infty$ unendlich von endlicher Ordnung. Trotzdem soll die Lösung $U_1 = f \cdot V_1$ von (8) endlich bleiben. Das besagt, daß f für $x = \infty$ unendlich klein werden muß von unendlich hoher Ordnung.

2. Die rechten Seiten von (10) sind Polynome in x , die linken Seiten müssen es also auch sein. Dies besagt, daß f' und f'' teilbar sind durch f , sonst sind die linken Seiten keine Polynome. Setzen wir

$$(11) \quad f = e^{\varphi},$$

so ist den beiden Forderungen genügt.

Weiter setzen wir voraus, daß φ' ein Polynom in x ist, und φ negativ unendlich wird für $x = \infty$. Aus (11) folgt:

$$\frac{f'}{f} = \varphi' \quad \text{und} \quad \frac{f''}{f} = \varphi'' + \varphi'^2.$$

Unsere Identitäten (10) schreiben sich dann:

$$(12) \quad \begin{cases} (a) \left\{ \begin{array}{l} 2 \varphi' + F_1 \equiv a_1 x^{k+1} + \frac{b_1}{x}, \\ (b) \left\{ \begin{array}{l} \varphi'' + \varphi'^2 + F_1 \cdot \varphi' + F_2 \equiv a_0 x^k + \frac{b_0}{x^2}. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Bei jedem Problem ist F_1 gegeben. Also haben wir:

$$(13) \quad 2\varphi' \equiv a_1^{k+1} + \frac{b_1}{x} - F_1,$$

woraus man leicht findet:

$$\varphi'' + \varphi'^2 + F_1 \cdot \varphi' \equiv \frac{1}{4} a_1^2 x^{2k+2} + \frac{1}{2} a_1 (b_1 + k + 1) x^k \\ + \frac{b_1^2 - 2b_1}{4x^2} - \frac{1}{4} F_1^2 - \frac{1}{2} F_1'$$

und

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} F_2 &\equiv -\frac{1}{4} a_1^2 x^{2k+2} + \left\{ a_0 - \frac{1}{2} a_1 (b_1 + k + 1) \right\} x^k \\ &\quad + \frac{4b_0 + 2b_1 - b_1^2}{4x^2} + \frac{1}{4} F_1^2 + \frac{1}{2} F_1'. \end{aligned} \right.$$

In (14) sind F_1 und F_2 gegeben; a_0 , a_1 , b_0 , b_1 und k können wir wählen. Wenn es gelingt, die beiden Seiten von (14) identisch zu machen, ist die Transformation möglich. Dann hat man für die gesuchte Transformation

$$(15) \quad U = e^{\frac{1}{2} \left\{ \frac{a_1}{k+2} x^{k+2} + b_1 \log x - \int F_1(x) dx \right\}} \cdot V \quad \text{vgl. (11) und (13).}$$

Beispiele

a) Als erstes Beispiel sei verlangt, für das relativistische Keplerproblem, die V -Form zu suchen. Die Gleichung lautet

$$(16) \quad U'' + \frac{2(n+1)}{r} U' + \left(c_0 + \frac{c_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2} \right) U = 0 \quad \text{vgl. I (28),}$$

also ist

$$F_1 = \frac{2(n+1)}{r} \quad \text{und} \quad F_2 = c_0 + \frac{c_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2},$$

weiter wegen (14)

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} c_0 + \frac{c_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2} &\equiv -\frac{1}{4} a_1 r^{2k+2} + \left\{ a_0 + \frac{1}{2} a_1 (b_1 + k + 1) \right\} r^k \\ &\quad + \frac{4b_0 + 2b_1 - b_1^2}{4r^2} + \frac{(n+1)^2}{r^2} - \frac{n+1}{r^2}. \end{aligned} \right.$$

Erstens muß man in (17) links und rechts die gleiche Anzahl Glieder haben, was offenbar der Fall ist. Zweitens müssen die Exponenten von r links und rechts die gleichen sein. Links haben wir 0, -1, -2 und rechts $2k+2$, k , -2. Übereinstimmung bekommen wir für $k = -1$. Dann folgen die Koeffizientenrelationen:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a) \quad c_0 = -\frac{1}{4} a_1^2, \\ (b) \quad c_1 = a_0 + \frac{1}{2} a_1 b_1, \\ (c) \quad 4\gamma^2 = 4b_0 + 2b_1 - b_1^2 + 4(n+1)^2 - 4(n+1), \end{array} \right.$$

also drei Gleichungen für vier Koeffizienten a_0 , a_1 , b_0 , b_1 . Wir können dann eine willkürlich wählen, aber wegen (18, a) nicht a_1 . Wir setzen:

$$b_1 = 2(n+1),$$

dann ist wegen (18, c)

$$b_0 = \gamma^2.$$

Jetzt ist, vgl. (15)

$$b_1 \log r - \int F_1(r) \cdot dr = 0$$

und die Transformation (15) wird:

$$U = e^{\frac{1}{2} \cdot \frac{a_1}{k+2} r^{k+2}} \cdot V,$$

worin $k = -1$ und $\frac{1}{2} a_1 = \pm \sqrt{-c_0}$. Dies gibt

$$U = e^{-V^{-c_0} \cdot r} \cdot V,$$

also die Transformation, welche wir schon früher I (28 \rightarrow 29) verwendet haben.

b) **Starkeffekt.** Notwendigkeit der Störungstheorie. Die Gleichung für U lautet:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} U'' + \frac{1}{x} U' + \left(ax + b + \frac{c}{x} + \frac{d}{x^2} \right) U = 0 \quad 0 \leq x \leq \infty, \\ a = -\frac{\pi^2 m e}{h^2} F, \quad b = \frac{2\pi^2 m E}{h^2}, \\ c = (e^2 - \beta) \frac{2\pi^2 m}{h^2}, \quad d = -\frac{n^2}{4} \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{array} \right.$$

β ist die Separationskonstante, F die Feldstärke.¹⁾ Man hat

$$F_1 = \frac{1}{x} \quad \text{und} \quad F_2 = ax + b + \frac{c}{x} + \frac{d}{x^2},$$

also wegen (14):

$$ax + b + \frac{c}{x} + \frac{d}{x^2} \equiv -\frac{1}{4} a_1^2 x^{2k+2} + \left\{ a_0 - \frac{1}{2} a_1 (b_1 + k + 1) \right\} x^k + \frac{4b_0 + 2b_1 - b_1^2}{4x^2} + \frac{1}{4x^2} - \frac{1}{2x^2}.$$

Links vier Glieder und rechts drei, d. h. keine Transformation.

1) Vgl. K. Bechert, Ann. d. Phys. 83. S. 910. 1927.

Jetzt fragen wir: welche drei der vier Glieder links können wir mit den drei Gliedern rechts identisch machen. Das eine übrigbleibende Glied links ist dann als Störungsglied aufzufassen. Wegen I (4), II (5) und $k_p > l_p$ ist $k > -2$. $k = -1$ gibt αx als Störungsglied.¹⁾ Eine andere Möglichkeit gibt es nicht. Die Berechnung der Transformation unterdrücken wir hier. Sie ist genau so wie bei dem relativistischen Keplerproblem.

2. Spezielle Transformationen

Wenn F_1 nicht mehr als zwei Glieder hat und außerdem noch die Form

$$(20) \quad F_1 \equiv p_1 x^{k+1} + \frac{q_1}{x}$$

kann man schneller zum Ziel gelangen, wenn man setzt

$$(21) \quad \varphi' \equiv \alpha x^{k+1} + \frac{\beta}{x}.$$

Es ist dann die Identität (12 a) befriedigt. Weiter hat man

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi'' + \varphi'^2 + F_1 \cdot \varphi' &\equiv (\alpha^2 + p_1 \alpha) x^{2k+2} \\ &+ \{\alpha(k+1) + 2\alpha\beta + \alpha q_1 + \beta p_1\} x^k + \frac{\beta^2 - \beta + q_1 \beta}{x^2}, \end{aligned} \right.$$

woraus man schließt in Verbindung mit (12, b)

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} F_2 &\equiv -(\alpha^2 + p_1 \alpha) x^{2k+2} - \{\alpha(k+1) + 2\alpha\beta + \alpha q_1 \\ &+ \beta p_1 - \alpha_0\} x^k - \frac{\beta^2 - \beta + q_1 \beta - b_0}{x^2} \end{aligned} \right.$$

oder

$$(24) \quad F_2 \equiv p_2 x^{2k+2} + q_2 x^k + \frac{r_2}{x^2}.$$

Beispiel. Harmonischer Oszillator

Die Gleichung lautet:

$$U'' + (a + b x^2) U = 0.^{2)}$$

Hier ist

$$F_1 = 0 \quad \text{und} \quad F_2 = a + b x^2,$$

also

$$a + b x^2 \equiv p_2 x^{2k+2} + q_2 x^k + \frac{r_2}{x^2},$$

1) J. Waller hat in Ztschr. f. Phys. 38. S. 635. 1926 die Gleichung schon auf diese Weise gelöst.

2) Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 515. 1926. Gleichung (22).

woraus folgt, daß

$$k = 0, \quad q_2 = a, \quad p_2 = b \quad \text{und} \quad r_2 = 0.$$

Das letzte ist der Fall, wenn $b_0 = 0$ und $\beta = 0$, vgl. (23). Weiter aus (21) und $\beta = 0$, $\varphi' = \alpha x$. Also ist die gesuchte Transformation

$$U = e^{1/2 \alpha x^2} \cdot V.^1)$$

Für α findet man: $2\alpha = -\sqrt{b}$.

3. Halbe und ganze Quantenzahlen

Sei

$$(7) \quad U'' + F_1 U' + F_2 U = 0$$

die Gleichung eines Problems, das durch eine Transformation und eine Reihenintegration aufgelöst werden kann. Die Transformation ist

$$(15') \quad U = e^{\varphi} \cdot V$$

und die V -Form der Problemgleichung

$$(6) \quad V'' + \left(a_1 x^{k+1} + \frac{b_1}{x}\right) V' + \left(a_0 x^k + \frac{b_0}{x^2}\right) V = 0.$$

Die Lösung von (6) ergibt:

$$(25) \quad V_{1,2} = \sum_{m=m_{1,2}}^{\infty} A_m x^m.$$

Die Reihen (25) sind konvergent für alle endlichen Werte von x . Wenn die die Reihe darstellende Funktion für endliche Werte von x einen Grenzwert hat für $x = \infty$, finden wir ein Streckenspektrum. Hat die Funktion keinen Grenzwert für $x = \infty$, so suchen wir die Bedingung, bei deren Erfüllung die Reihe abbricht. Diese Bedingung enthält den Eigenwertparameter E . Wenn die Reihe abbricht, sind die Polynome

$$(26) \quad P = \sum_{m=m_{1,2}}^{m_{1,2}+p} A_m x^m, \quad p = 1, 2, 3 \dots$$

für $x = \infty$ keine endlichen Lösungen von (7), aber

$$(27) \quad U = e^{\varphi} \cdot P$$

ist wohl eine endliche Lösung von (7). In diesem Falle haben wir ein diskretes Spektrum.

1) a. a. O. Gleichung (26).

Die Bedingung für das Abbrechen der Reihe findet man aus der Koeffizientenrelation I (10). Wir setzen den Zähler dieser Relation gleich Null. Der Nenner der Gleichung I (10), die determinierende Fundamentalgleichung, liefert die Werte für x , womit die Reihen anfangen. Wenn $m_{1,3}$ beide > 0 sind, sind die beiden Lösungen endlich für $x = 0$ (vgl. unten den harmonischen Oszillator, wo dies auch zutrifft). Wenn $m_{1,2}$ beide < 0 sind, hat das Problem keine brauchbare Lösung.

Bei den Bedingungen für das Abbrechen einer Reihe haben wir zu rechnen mit den Werten $m_{1,2}$. Die Koeffizientenrelation I (10) lautet für die Gleichung (6)

$$(28) \quad A_m = - \frac{a_1(m-k-2) + a_0}{m(m-1) + b_1 m + b_0} A_{m-k-2}. \quad k = -1, 0, 1 \dots$$

Die Wurzeln des Nenners sind:

$$(29) \quad m_{1,2} = \frac{1}{2}(1 - b_1) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(1 - b_1)^2 - b_0}.$$

Die Bedingung für das Abbrechen der Reihe ist:

$$(30) \quad a_1(m - k - 2) + a_0 = 0,$$

worin m nacheinander die Werte

$$(31) \quad m_{1,2} + p(k+2) \quad p = 0, 1, 2 \dots$$

durchläuft. Wegen (29) und (31) liefert (30)

$$(32) \quad \boxed{\frac{a_0}{a_1} + \frac{1}{2}(1 - b_1) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(1 - b_1)^2 - b_0} = -p(k+2)}$$

$$p = 0, 1, 2 \dots, \quad k = -1, 0, 1 \dots$$

Diese Gleichung bestimmt den Charakter der Quantenzahlen. Der Faktor $\frac{1}{2}$ in (32) rührt aus $m(m-1)$ in (28) her und wird somit in der Lösung sämtlicher Probleme vorkommen, die eine Differentialgleichung zweiter Ordnung haben. Das Produkt $m(m-1)$ ist nämlich durch zweimaliges Differenzieren aus $V = \sum A_m x^m$ hervorgegangen. Hieraus ergibt sich, daß halbe Quantenzahlen die Regel bilden und daß ganze nur infolge zufälliger Besonderheiten in der Problemgleichung auftreten.

Wenn $b_0 = 0$ bei einem Problem, liefert (32)

$$(33) \quad \frac{a_0}{a_1} + \frac{1}{2}(1 - b_1) \pm \frac{1}{2}(1 - b_1) = -p(k+2),$$

$$p = 0, 1, 2 \dots \quad k = -1, 0, 1 \dots$$

und wir sehen, daß jetzt die Halben verschwinden. Die Tatsache $b_0 = 0$ oder $b_0 \neq 0$ kann somit das Ganz- oder Gebrochensein der Quantenzahlen verursachen. Wenn $b_0 \neq 0$ und b_1 eine ungerade Zahl ist, verschwinden die Halben gleichfalls in (32). Wir werden aber nicht versuchen, aus (32) noch weitere allgemeine Folgerungen zu ziehen, weil diese Gleichung bei den diversen Problemen sehr verschieden zusammengesetzt ist. Was aber bleibt, das ist $\frac{1}{2}$ links. Bei jedem einzelnen Problem aber gewährt (32) über die Entstehung der ganzen und halben Quantenzahlen vollständigen Aufschluß.

Vergleichen wir z. B. das gewöhnliche und das relativistische Keplerproblem. In beiden Fällen enthält a_0/a_1 die Energieparameter E , und a_0/a_1 hat keine Zahlenfaktoren. In beiden Fällen ist $b_1 = 2n + 2$, $n = 0, 1, 2$ und $k = -1$. Bei dem gewöhnlichen Keplerproblem ist $b_0 = 0$, bei dem relativistischen $b_0 = \gamma^2$. Es folgt dann aus (32), daß die Lösung des erstgenannten ganze, die des zweitgenannten halbe Quantenzahlen enthalten wird. Weiter bemerken wir, daß der Koeffizient $b_1 = 2n + 2$ bei der Transformation der Gleichung

$$\Delta\psi + F\psi = 0$$

(in rechtwinkligen Koordinaten)

auf Polkoordinaten erscheint. Aus $\Delta\psi$ findet man für die Gleichung in r

$$U'' + \frac{2n+2}{2} U'.$$

Der gerade Wert von b_1 resultiert also aus dem Gliede $\Delta\psi$, und $\frac{1}{2}(1 - b_1)$ in (32) enthält in beiden Fällen die halben Quantenzahlen, die zufällig durch das Nullsein von b_0 beim gewöhnlichen Keplerproblem wieder verschwinden.

Als zweites Beispiel nehmen wir den harmonischen Oszillator. Die Gleichung ist:

$$\psi'' + (a + bx^2)\psi = 0,$$

worin

$$(34) \quad a = \frac{8\pi^2 E}{h^2} \quad \text{und} \quad b = -\frac{16\pi^4 \nu_0^2}{h^2}.$$

Die Transformation lautet:

$$(35) \quad \psi = e^{ax^2} \cdot \mathcal{V}.$$

Für die V -Form haben wir:

$$(36) \quad V'' + 4\alpha x V' + (\alpha + 2\alpha)V = 0$$

(mit $4\alpha^3 + b = 0$ und $\alpha < 0$).

Die Koeffizientenrelation ist nach (28)

$$A_m = - \frac{4\alpha(m-2) + (\alpha + 2\alpha)}{m(m-1)} A_{m-2}.$$

Hier hat man zwei Besonderheiten:

1. hat die determinierende Fundamentalgleichung zwei Wurzeln $m_{1,2} \geq 0$, so daß die beiden Reihen des kanonischen Fundamentalsystems brauchbare Lösungen liefern;

2. gibt die Koeffizientenrelation keine Beziehung an zwischen zwei aufeinander folgenden Koeffizienten.

Die Gleichung (32) ergibt hier

$$(37) \quad \frac{\alpha + 2\alpha}{4\alpha} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} = -2p. \quad p = 0, 1, 2 \dots$$

Beide Zeichen sind gültig, weil die beiden Reihen brauchbar sind. Nun ist nach (34) und (36)

$$(38) \quad \frac{\alpha + 2\alpha}{4\alpha} = - \frac{E}{\hbar \nu_0} + \frac{1}{2}.$$

Bei dem harm. Oszillator rührt somit die halbe Quantenzahl her aus dem Gliede a_0/a_1 [vgl. (32)]. Dies $\frac{1}{2}$ ist eine Folge des Exponenten in der Transformation (35). Setzen wir (30) in (37) dann folgt:

$$\frac{E}{\hbar \nu_0} = (2p + 1) \pm \frac{1}{2}. \quad p = 0, 1, 2 \dots$$

Dies sind die bekannten, bereits von Schrödinger bestimmten Werte.

Amsterdam, Dezember 1927.

(Eingegangen 7. Dezember 1927)

**8. Über Messungen der Leuchtdauer an den Stark-effekt-komponenten des Wasserstoffs und der negativen Stickstoffbande 4278 Å;
von Hans Kerschbaum**

(Hierzu Tafel XXI und XXII)

Das Ergebnis der bisherigen Messungen der Leuchtdauer der Atome ergab Gleichheit der Werte für die Serienlinien eines Elementes. Ein Unterschied wurde festgestellt nur für die Bogenlinien und die Funkenlinien eines Elementes. Für eine theoretische Deutung der erhaltenen Werte ist es von Wichtigkeit, möglichst sicher diese Übereinstimmung der Leuchtdauerwerte für zwei Linien verschiedener Wellenlänge festzustellen. Da je zwei Stark-effekt-komponenten einer Linie die gleiche Intensität und die Träger der Lichtemission absolut gleiche Geschwindigkeit haben, kann man diese Komponenten sehr genau untereinander vergleichen. Aus diesem Grunde wurden die folgenden Messungen der Leuchtdauer an den Komponenten von H_β und H_γ des Wasserstoffs ausgeführt.

W. Wien¹⁾ hat früher Leuchtdauermessungen an den Molekülen des Stickstoffs — der negativen Bande 4278 Å — mitgeteilt. Diese Messungen ergaben nur einen ungefähren Wert, da die Geschwindigkeit der Moleküle nicht exakt bekannt war. Mit Hilfe einer Spiegelmethode wurden nun Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen und auf Grund dieser Messungen der Wert der Leuchtdauer für die Stickstoffmoleküle neu bestimmt.

A. Die Messungen der Leuchtdauer an den Stark-effekt-komponenten des Wasserstoffs

Versuchs-anordnung

Die Methode zur Bestimmung der Leuchtdauer auf Grund der Abklingungsmessung an den Kanalstrahlen des betreffenden

1) Ann. d. Phys. 66. S. 229. 1920.

Elementes ist früher¹⁾ schon oft beschrieben. Da es sich bei der vorliegenden Arbeit um einen Vergleich der Leuchtdauer für zwei verschiedene Linien gleicher Intensität handelte, und man sicher war, daß die Geschwindigkeit der Träger der Lichtemission für die zu untersuchenden Linien absolut gleich war, so konnte man sich mit dem Vergleich der Schwärzungskurven begnügen. Die gleiche Intensität zweier korrespondierender Komponenten bei Spannungen bis $70000 \text{ Volt/cm}^{-1}$ des Feldes unterstützte die Genauigkeit der Messung wesentlich. Die Schwärzungsmessungen wurden mit einem P. P. Kochschen selbstregistrierenden Photometer und einem Hartmannschen Mikrophotometer durchgeführt. Die Genauigkeit des Vergleichs ist also hauptsächlich abhängig von der Ausmessung der Schwärzungskurven — den Fehlern der Schwärzungsmessungen und in geringem Maße von den Schwankungen der Versuchsbedingungen (Plattenkorn, Unschärfe der Linien usw.). Da die Ausmessung sowohl mit dem registrierenden, als auch mit dem Hartmannschen Mikrophotometer durchgeführt wurde, ist anzunehmen, daß die Fehlergrenze sehr gering ist. Aus einem Vergleich der Kurven ergibt sich eine *maximale* Fehlergrenze von etwa 3—5 Proz., wobei dem registrierenden Photometer eine noch größere Genauigkeit zukommt.

Für genaue Ausmessungen der Schwärzungskurven mußte man eine Linienlänge von mindestens $\frac{3}{4} \text{ cm}$ verlangen. Die Methode, mit der man gewöhnlich Starkeffektaufnahmen hinter der Kathode herstellt, ergibt aber nur eine unvergrößerte Linienlänge von 1—2 mm. Folgende Methode wurde aus diesem Grunde bei den vorliegenden Messungen benutzt. (Die von E. Gehrcke²⁾ veröffentlichte Anordnung zu Demonstrationszwecken ist sehr ähnlich.) Der abklingende Kanalstrahl trat in einer Entfernung von 1,5 mm von seinem Austritt aus dem Spalt in ein zu seiner Bewegungsrichtung senkrecht stehendes Feld ein. Zwei Kondensatorplatten $5 \times 15 \text{ mm}$ aus Messing standen sich in einem Abstand von 0,8—1 mm gegenüber. Der im Feld verlaufende Strahl wurde durch eine Linse unvergrößert an der Stelle des abgenommenen Spektrographenspaltes abgebildet. Ein in den Strahlengang

1) Vgl. Literaturverzeichnis Ann. d. Phys. 83. S. 295. 1927.

2) Ztschr. f. techn. Phys. 3. Nr. 3. 1922.

eingeschalteter Kalkspat sorgte für die Trennung des senkrecht polarisierten Lichtes vom parallel polarisierten. Die Polarisationsrichtung ist bezogen auf die Feldrichtung. Die Länge des abgebildeten Strahles hing nun nur von der Länge des Spektrographenspaltes ab. Da die senkrecht schwingenden und die parallel schwingenden Komponenten in einer Linie übereinander abgebildet wurden, ergab sich bei dem benutzten Spektrographen eine Länge der einzelnen Komponenten von etwa 0,8 cm. Die Kondensatorfelder betrugen für die Grobzerlegung der Linien — Aufspaltung in zwei Komponenten — 60000—70000 Volt/cm⁻¹, für die Feinzerlegung bis zu 260000 Volt/cm⁻¹. Die Spannung lieferte eine 20-plattige Influenzmaschine. Zur Regelung und Konstanthaltung des Feldes war ein kleines Kathodenstrahlrohr parallel zu den Kondensatorplatten gelegt. Der benützte Spektrograph hatte ein Öffnungsverhältnis 1:4,8, 50 cm Brennweite der Objektive und 3 schwere Flintprismen (Dispersion für H_{β} 28 Å). Die Entladungsspannung für die Kanalstrahlen betrug teils 10000, teils 15000 Volt, der Strom in der Entladungsröhre 10 MA. Die Spannung wurde einer Stabilvoltanlage entnommen.¹⁾ Am Beobachtungsraum wurde mit einer Gaede-Stahldiffusionspumpe gepumpt, die Pumpleitung in flüssiger Luft gekühlt. An photographischen Platten wurden verwendet, die Platte Elur 22 der Ernst Lomberg A.-G. und die Platte Opta von Lumière und Jouglé, Paris; entwickelt wurde mit Glyzin und Rodinal. Fig. 1, Taf. XXI zeigt die unvergrößerte Aufnahme der Grobzerlegung von H_{β} und H_{γ} bei 70000 Volt/cm⁻¹.

Ergebnisse

Wie oben erwähnt, wurden die Komponenten von H_{β} , H_{γ} in der Grobzerlegung und Feinzerlegung gemessen. Bei der Grobzerlegung wurden die beiden entstehenden Komponenten miteinander verglichen und zwar sowohl die parallel schwingenden wie die senkrecht schwingenden Komponenten. Auch ein Vergleich der Komponenten mit der unzerlegten Linie wurde durchgeführt.

1) Die Stabili-Voltanlage von Siemens & Halske verdankt das Institut der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.

Bei der Feinerlegung konnten nicht alle entstehenden Linien gemessen werden, da sie teilweise zu schwach waren. Folgende Linien wurden ausgemessen. Die Bezeichnung ist dem Buche von A. Sommerfeld¹⁾ entnommen.

$$H_{\beta} \begin{cases} \text{p-Komponenten } 10 & 8 & (6 \ 6) & 8 & 10, \\ \text{s-Komponenten } & 6 & 4 & (2 \ 2) & 4 \ 6, \end{cases}$$

$$H_{\gamma} \begin{cases} \text{p-Komponenten } 18 & 15 & 12 & (2 \ 2) & 12 & 15 & 18, \\ \text{s-Komponenten } & 13 & (10 & 0 & 10) & 13. \end{cases}$$

Die eingeklammerten Linien konnten nur ungenau gemessen werden. Fig. 2 zeigt eine Registrieraufnahme für die Parallelkomponenten von H_{β} in Grobzerlegung. Das Übersetzungsverhältnis des Photometers betrug 1:7,6. Ein Vergleich der Linien mit gleicher Intensität, z. B.:

$$H_{\beta} \begin{cases} (\text{p-Komponenten} + 10 \rightarrow -10, +8 \rightarrow -8, \\ \text{s-Komponenten} + 6 \rightarrow -6, +4 \rightarrow -4), \end{cases}$$

$$H_{\gamma} \quad (\text{p-Komponenten} + 18 \rightarrow -18, +15 \rightarrow -15, +12 \rightarrow -12 \text{ usw.})$$

ergab nun bei der Photometrierung vollkommen übereinstimmende Schwärzungskurven (vgl. Fig. 2, Taf. XXI), also gleiche Leuchtdauer. Gleich gute Übereinstimmung, soweit ein exakter Vergleich wegen ihrer verschiedenen Intensität möglich war, zeigten aber auch alle diese Linien untereinander. Sowohl die Komponenten einer Linie unter sich, als auch die Komponenten von H_{β} , verglichen mit den von H_{γ} . Alle diese Komponenten stimmten wieder überein mit der ruhenden Linie H_{β} oder H_{γ} , die auf der gleichen Platte aufgenommen worden war.

B. Die Messung der Leuchtdauer der Atome an der negativen Stickstoffbande 4278 Å

Versuchsanordnung

Die experimentelle Anordnung für die Abklingungsmessungen an der N_2 -Bande war gleich der schon öfter²⁾ beschriebenen. Auch die Ausführung der Vergleichslichtaufnahmen, die Bestimmung des Absorptionsindex des Keilwinkels, die Schwärzungsmessung wurde ohne Änderung durchgeführt. Besondere und genaue Ausarbeitung erforderte die Geschwindigkeitsmessung der zum Leuchten erregten Teilchen. Messungen

1) A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien“, 4. Aufl. 1924.

2) Vgl. vorher.

der Geschwindigkeit der Moleküle des N_2 liegen vor von H. Rau¹⁾ mit Hilfe seiner Stäbchenmethode. Die Methode war für die vorliegende Arbeit unbrauchbar, da sie nur qualitative Messungen zuläßt. Gewöhnliche Dopplerverschiebungsaufnahmen — Anvisierung des Strahles senkrecht zur Flug-

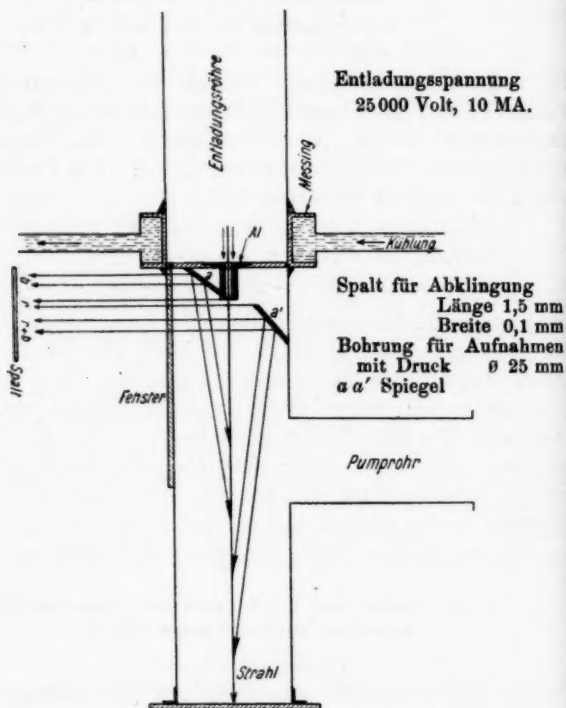


Fig. 3

richtung — rufen eine nach violett verschobene Linie hervor, deren Abstand von der ruhenden Bande wegen ihrer Unschärfe nach der violetten Seite nicht genau zu messen ist. Durch eine Spiegelanordnung (vgl. Fig. 3) wurde nun der Strahl in seiner Flugrichtung, anvisiert und so erhielt man eine nach

1) Ann. d. Phys. 73. S. 266. 1924.

Rot verschobene Linie, deren Abstand von der scharfen Bandenkante gut meßbar war. Die Anordnung des zweiten Spiegels sollte zur Messung am abklingenden Kanalstrahl dienen. Der erste Spiegel ergab hier nur eine verschobene Linie, der zweite Spiegel eine unverschobene und eine verschobene. Da die Intensität des abklingenden Kanalstrahls (feiner Spalt) sehr gering und die Belichtungszeit dadurch sehr lang war, wurden nur wenige Aufnahmen an dem abklingenden Strahl hergestellt. Die eigentlichen Messungen wurden an einem starken normalen Kanalstrahl ausgeführt. An der Anordnung ist die kurze wassergekühlte Kathode (~ 5 mm) zu beachten, die besondere Lichthelle des Strahles ergab. Die Entladungsspannung, die einer Stabili-Voltanlage entnommen wurde (Strom etwa 10 MA.) betrug etwa 25000 Volt. Es wurde der schon vorher beschriebene Spektrograph wieder verwendet. Die Dispersion an der Stelle der Bande 4278 \AA betrug 16 \AA pro mm, für die Bande 3914 \AA 10 \AA pro mm. Auch für die negative Bande 3914 \AA wurde die Geschwindigkeit bestimmt. Die Registrieraufnahmen Figg. 4 und 5, Taf. XXII für die Bande 4278 \AA sind mit dem Übersetzungsverhältnis $1:7,6$ und $1:46,4$ aufgenommen. Als Verschiebung wurde jeweils der Abstand vom Bandenkopf (größte Schwärzung) bis verschobene Linie (größte Schwärzung) gemessen. Die Messungen wurden mit dem Registrierphotometer ausgeführt.

Bevor mit den Messungen der Geschwindigkeit mit der Spiegelmethode begonnen wurde, waren Aufnahmen mit der Methode von H. Rau ausgeführt worden. In einer Entfernung von 1,5 cm hinter der Kathode waren 3 Glasstäbchen mit einem Zwischenraum von je 1 cm angebracht. Die Aufnahmen von je 2 Stäbchen ($1 + 2$, $2 + 3$) wurden miteinander verglichen. Sie ergaben keine wesentliche Abnahme der bewegten Teilchen auf der beobachteten Länge des Kanalstrahls. Die Intensität der verschobenen Linie gegenüber der ruhenden ist gering. Bei den Abklingungsaufnahmen zeigte sich an der Stelle des Stäbchens nur eine verschobene Linie.

Ergebnisse

Bei einer Entladungsspannung von 25000 Volt wurden folgende Geschwindigkeiten gemessen.

$$\text{Bande } \left\{ \begin{array}{c} 4278 \text{ \AA} \\ 3914 \text{ \AA} \end{array} \right\} = 3,2 \cdot 10^7 \text{ cm/sec,}$$

$$\text{Funkenlinie } \left\{ \begin{array}{c} 443 \mu\mu, 458 \mu\mu, 500 \mu\mu \\ 464,3 \mu\mu, 404 \mu\mu \end{array} \right\} = 3,7 \cdot 10^7 \text{ cm/sec.}$$

Für das Produkt $k\gamma$ (Absorptionsindex $[k] \times \text{Tangens } [\gamma]$ des Keilwinkels) ergab sich bei 25000 Volt

$$\text{für die Bande } \left\{ \begin{array}{c} 4278 \text{ \AA} \\ 3914 \text{ \AA} \end{array} \right\} k\gamma = 1,23,$$

$$\text{für die Funkenlinie } \left\{ \begin{array}{c} 458 \mu\mu, 464 \mu\mu \\ 500 \mu\mu \end{array} \right\} k\gamma = 2,0.$$

Bei 15000 Volt

$$\text{für die Bande } 4278 \text{ \AA} k\gamma = 1,60.$$

Aus diesem Wert errechnet sich für die Dämpfungskonstante 2α $2\alpha = k\gamma v = \frac{1}{T}$ und die Leuchtdauer T

$$\text{Bande } 4278 \text{ \AA} \left\{ \begin{array}{c} 2\alpha = 3,94 \cdot 10^{+7}, \\ T = 2,54 \cdot 10^{-8} \text{ sec.} \end{array} \right.$$

$$\text{Funkenlinien } \left\{ \begin{array}{c} 2\alpha = 7,4 \cdot 10^{+7}, \\ T = 1,35 \cdot 10^{-8} \text{ sec.} \end{array} \right.$$

Die Leuchtdauer der Bande ist also fast doppelt so lang, wie die der Funkenlinie. Zu demselben Ergebnis kam schon W. Wien bei seinen ersten vorläufigen Messungen.

Die erhaltenen Werte der Geschwindigkeit sind nun noch kritisch zu betrachten. H. Rau gibt aus seinen Messungen mit der Stäbchenmethode folgendes Verhältnis für die Dopplerverschiebung der Bande zu derjenigen der Funkenlinie an. Für Spannungen unter 10000 Volt sei das Verhältnis kleiner als das von der Theorie geforderte Verhältnis $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Für Spannungen

von 10—20000 Volt würde es nahezu gleich $\frac{1}{\sqrt{2}}$, und für Spannungen von 30000 Volt an seien die Geschwindigkeiten nahezu einander gleich. Die vorher berichteten Messungen geben für das Verhältnis einen Wert größer als $\frac{1}{\sqrt{2}}$ an. Da mit diesem

Wert — Spannung 25000 Volt — die Leuchtdauer ermittelt wurde und für die Spannung von 15000 Volt das Produkt $k\gamma$ bekannt ist, so läßt sich rückwärts die Geschwindigkeit für die Moleküle bei 15000 Volt errechnen. Aus früheren Leuchtdauermessungen an Stickstoff ist die Geschwindigkeit der Atome

für die Funkenlinien bei 15000 Volt bekannt. Der Vergleich der aus der Leuchtdauer berechneten Dopplerverschiebungen für die Moleküle bei 15000 Volt mit denen für die Funkenlinien ergibt für das Verhältnis der Verschiebungen fast genau $1:\sqrt{2}$

$$T \text{ für die Bande } 4278 \text{ \AA} = 2,54 \cdot 10^{-8} \text{ sec,}$$

$$k\gamma \text{ für 15000 Volt} = 1,6 \cdot 10^7,$$

daraus

$$v_B = 2,34 \cdot 10^7 \text{ cm/sec.}$$

v_F für die Funkenlinien für 15000 Volt

$$v_F = 3,3 \cdot 10^7 \text{ cm/sec,}$$

somit

$$\frac{v_B}{v_F} = \frac{2,34}{3,3} \sim \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Aus Messungen der magnetischen Ablenkung¹⁾ errechnete W. Wien für das Verhältnis einen Wert von nahezu $\frac{1}{2}$. Diese Messungen wurden bei sehr geringer Spannung unter 10000 Volt durchgeführt und die Genauigkeit der Ausmessung bereitet bei diesem Versuch große Schwierigkeit. Wie oben erwähnt, hat Rau festgestellt, daß das Verhältnis unter 10000 Volt kleiner wird als $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Die vorliegende Geschwindigkeitsmessung bestätigt also das Resultat von Rau sehr gut und beweist, daß unter normalen Bedingungen 10—20000 Volt und geeignetem Röhrendurchmesser das Verhältnis der Verschiebungen der Bande zur Funkenlinie bei N_2 wirklich den theoretisch geforderten Wert von $\frac{1}{\sqrt{2}}$ besitzt. Ob die Deutung richtig ist, die H. Rau für die Abweichung des Verhältnisses von dem theoretischen Wert bei höherer und niedriger Spannung angibt, können die vorliegenden Messungen nicht entscheiden.

Zusammenfassung

Die Werte der Leuchtdauer der Starkeffektcomponenten von H_β , H_γ wurden mit einer für diese Zwecke besonders geeigneten Anordnung miteinander verglichen. Die Messungen ergaben *volle Gleichheit* der Leuchtdauerwerte der Componenten untereinander.

1) Ann. d. Phys. 81. S. 994. 1926.

Mit Hilfe einer Spiegelanordnung wurde die Geschwindigkeit der Träger der N_2 -Bande 4278 \AA (3914 \AA) bei einer Spannung von 25000 Volt quantitativ bestimmt. Der ermittelte Wert ermöglichte eine genaue Bestimmung der Leuchtdauer für die negative Bande 4278 \AA . Sie ist doppelt so lang, wie die Leuchtdauer der Funkenlinien.

Hrn. Geheimen Rat Prof. Dr. W. Wien danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung der notwendigen Apparate.

München, Physikal. Inst. d. Universität, November 1927.

(Eingegangen 25. November 1927)

**9. Röntgenographische Untersuchung
von passiven Metallen;
von F. Krüger und E. Nähring**

(Hierzu Tafel XXIII)

Trotz zahlreicher Versuche ist es noch immer nicht gelungen, das Wesen der Passivität der Metalle durch eine einwandfreie Theorie zu erklären. Die naheliegende einfache Oxydhauttheorie Faradays wurde durch die Versuche Hittorfs erschüttert; aber die vielen anderweitigen Versuche einer Erklärung konnten dem großen Tatsachenmaterial auf dem Gebiet der Passivität auch nicht voll gerecht werden. So ist die Oxydhauttheorie doch immer wieder¹⁾ in mehr oder weniger veränderter Form herangezogen, obwohl die Versuche zum optischen Nachweis der schützenden Schicht fehlschlagen.

Nun dürfte es vielleicht möglich sein, die Frage nach dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer festen Oxydschicht auf passivierten Metallen durch röntgenographische Untersuchungen zu entscheiden. Nimmt man ein hinreichend feines Pulver des zu untersuchenden Metalls und passiviert es, so müßte der Anteil des Oxydes so groß werden, daß mit röntgenographischen Aufnahmen der Nachweis des Oxydes durch sein, von der des Metalles selbst abweichenden Gitterstruktur geführt werden könnte. Daß dies bis zu sehr geringen Dicken einer festen Oxydschicht möglich ist, soll unten näher gezeigt werden.

Untersuchungsmethode

Zur Untersuchung wurden teils die Methode von Debye-Scherrer, teils die von H. Bohlin-Seemann angewendet.

1) So auch in der Arbeit von C. W. Bennett u. W. S. Burnham, Ztschr. f. Elektrochemie 22. S. 377. 1916; diese Arbeit enthält auch einen zusammenfassenden Bericht über die früheren Arbeiten. Vgl. ferner den Bericht über die Passivitätserscheinungen von G. Grave, Jahrb. d. Elektronik 8. S. 91. 1911 und ferner G. Grube, Zeitschr. f. Elektrochem. 33. S. 389. 1927; auch H. Freundlich, G. Patscheke u. H. Zocher, Ztschr. f. phys. Chem. 128. S. 321; 130. S. 289. 1927.

Die Bohlin-Kamera konnte des abgeschrägten Bodens der Röntgenröhre wegen sehr nahe an die Austrittsspalte gebracht werden, so daß die Aufnahmen bei ganz engem Spalt (0,05 bis 0,02 mm) nur 3—4 Stunden dauerten bei einer Stromstärke von 20 MA. und einer Spannung von 20 KV, wenn mit Cu- K_{α} -Strahlung gearbeitet wurde. Wurde der Spalt auf 0,1 mm erweitert, so genügte schon eine Belichtungszeit von 2 Stunden und weniger.

Röntgenapparatur

Die Anordnung der Röntgenapparatur war die übliche, wie sie meist zur Röntgenuntersuchung benutzt wird. Die nötige Spannung lieferte ein kleiner Transformator von 800 Watt mit dem Übersetzungsverhältnis 1:75. Ein 500-Periodengenerator von 6 KW Leistung erzeugte die erforderliche Primärspannung von 240 V. Die Heizung der Glühspirale geschah durch eine isoliert aufgestellte Akkumulatorenbatterie von 8 V.

Neu war bei dieser Anordnung die Röntgenröhre selbst, die auf Vorschlag von Hrn. Dr. F. Maske konstruiert wurde. Die bisher benutzten Röntgenröhren aus Glas wiesen verschiedentliche Mängel auf; die Antikathoden sind auch durch Hartlötten schwierig hochvakuumdicht zu halten. Die Glasgefäße sprangen zu häufig bei einer plötzlich einsetzenden Gasentladung, auch ließ sich eine genügend intensive Kühlung der Röhre nicht erreichen. Daher wurde die ganze Röhre bis auf den Glasteil, der die Kathode und die Zuleitung zur Pumpe hielt, aus einem massiven Kupferstück gedreht und der Boden der Röhre direkt als Antikathode benutzt. Die Antikathode bestand hier also aus Kupfer und es wurde daher im allgemeinen mit Kupferstrahlung gearbeitet. Um auch mit Eisenstrahlung arbeiten zu können, wurde der Boden abgesägt und an seine Stelle ein Eisenboden aufgeschraubt, der außen zur Abdichtung des Vakuums mit Picein abgedichtet war. Auch die 0,05 mm starken Al-Folien waren mit Picein auf die Austrittslöcher für Röntgenstrahlen gekittet. Die Löcher wurden, wie auch die Fig. 1 zeigt, schräg in die Wandung gebohrt, damit die Bohlin-Kamera möglichst nahe an den Brennfleck gebracht werden konnte, da sie bei gerader Durchbohrung oben durch die Kühlung gehindert wurde. Damit zu gleicher Zeit mehrere Aufnahmen gemacht werden konnten,

wurden vier Löcher in die Röhre zum Austritt der Strahlen gebohrt.

Nachstehende Fig. 1 gibt einen Durchschnitt der Röhre wieder.

Die ganze Metallröhre war geerdet. Auf Hochspannung befand sich nur der Teil, der die Glühspirale trug. Diese

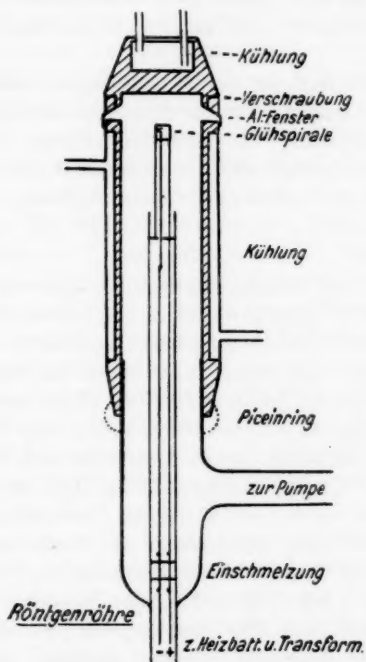


Fig. 1

Anordnung der Röhre hat sich während der Arbeit (über 300 Aufnahmen) sehr gut bewährt. Die Röhre konnte bis zu 50 MA. und 22000 V. beansprucht werden. Doch wurde sie meistens, nachdem sie gehörig entgast war, nur mit 20000 V. und 20—25 MA. belastet. Mit der Zeit wurde die Antikathode angestochen und darum undicht, aber leicht ließ sich dann ein neuer Boden wieder aufschrauben. Sollte die Wolfram-

spirale erneuert werden, so mußte die ganze Röhre auseinander genommen werden, aber nach einiger Übung gelang es, die Röhre in höchstens einer Stunde wieder betriebsfertig zu machen. Auch war die Lebensdauer einer Spirale bei Arbeiten mit flüssiger Luft eine ziemlich lange, 4 bis 6 Wochen bei täglichem Betrieb von etwa 8 Stunden. Außer der großen Haltbarkeit hat die Röhre noch den Vorteil, daß sie leicht in jeder Werkstatt und aus billigen Mitteln hergestellt werden kann.

Die Bohlin-Kamera wurde in hiesigem Institut selbst angefertigt. Ihre Ausmaße waren dieselben wie bei H. Bohlin.¹⁾ Eine Debye-Kamera war von der Firma Zeiss bezogen, während eine zweite auch in hiesiger Werkstatt angefertigt wurde. Die Filme waren doppelseitig begossene Agfa-Röntgenfilme.

Eisen

Es wurde ganz feines Eisenpulver verwandt (Ferr. limat. alcohol Ph. GV). Dieses wurde in konzentrierte Salpetersäure geschüttet, ordentlich durchgeschüttelt und dann einige Minuten stehen gelassen. Es zeigte sich keine Auflösung und keine Gasentwicklung, ein Zeichen, daß das Eisen passiv war. Ein Gegenversuch wurde unternommen, indem das Eisen mit verdünnter HNO_3 behandelt wurde. Hier löste sich das Eisen sofort unter heftiger Gasentwicklung auf. Ein Teil des vorhin passivierten Eisens wurde zur Kontrolle des passiven Zustandes mit verdünnter HNO_3 übergossen; es zeigte sich keine Gasentwicklung und keine merkbare Auflösung. Das Eisen war also bestimmt passiv. Ein Teil des passiven Eisens wurde dann hydraulisch auf 100 Atm. gepreßt, so daß es in der Bohlin-Kamera untersucht werden konnte. Da nun aber passivierte Metalle bei Berührung mit aktiven sofort wieder aktiv werden, wurde Sorge getragen, daß das passive Eisen mit solchen nicht in Berührung kam. Es wurden deshalb die Form, die bei der hydraulischen Pressung benutzt wurde und ebenso die Präparathalter der Bohlin-Kamera mit Glimmer ausgekleidet oder mit Bakelit bestrichen. Nachdem das Pulver gepreßt war, wurde es nochmals mit konzentrierter HNO_3

1) H. Bohlin, Ann. d. Phys. 61. S. 421. 1920.

übergossen, etwas zum Trocknen an der Luft liegen gelassen und dann geröntgt. Die Röntgenaufnahmen dauerten 3 bis 4 Stunden (20 MA., 20 KV.). Nach Beendigung der Aufnahme zeigte sich das Fe-Blättchen wieder aktiv, es löste sich in verdünnter Salpetersäure auf. Auf dem Film war nur das Eisengitter zu entdecken. Da nun die Versuche in dieser Form nicht weitergeführt werden konnten, schlug der eine von uns (E. N.) vor, das Eisenpulver zusammen mit der konzentrierten Salpetersäure zu untersuchen. Natürlich war die Methode Bohlin zu diesem Zweck ungeeignet, und es wurde zur ursprünglichen Debye-Scherrer-Methode übergegangen. Es wurde deshalb passives Eisen zusammen mit konzentrierter Salpetersäure in dünne Glasröhrchen getan und dann geröntgt. Es zeigte sich aber, daß der Film ganz allgemein geschwärzt war und nur die stärksten Linien des Eisengitters zu sehen waren. Um diesem Übelstande abzuhelpen, wurde das Pulver in dünne Gummiröhrchen (Fahrradventilgummi) getan. Es war nun das Gitter des Eisens ohne besondere Schwärzung des Films recht deutlich zu sehen. Von Streifen, die von einem Oxydgitter herrühren könnten, war nichts zu entdecken. Vielleicht könnte auch der Gummi hindernd wirken. Um dies zu prüfen, wurde ein Leinenfaden im passiven Eisen und in der Säure herumgewälzt, so daß kleine Körnchen an ihm hängen blieben. Auch hier zeigte sich dasselbe Resultat. So wurden die Versuche 5mal wiederholt, aber niemals war auch die geringste Spur von einem Oxydgitter zu entdecken. Fig. 2, Taf. I zeigt ein Röntgenogramm vom aktiven und passiven Eisen. Es wurden zur Sicherheit noch die Oxyde Fe_3O_4 und Fe_2O_3 untersucht. Es ergab sich für dieselben das bekannte Gitter.¹⁾ Die Stellen, wo Interferenzstreifen dieser Oxyde liegen konnten, wurden auf den Aufnahmen von passivem Eisen besonders untersucht. Wie schon erwähnt, war keine Spur eines fremden Gitters zu entdecken. Hätte sich um die einzelnen Körnchen eine Schicht von nur 10^{-7} cm Dicke gebildet, so würde sie bei dieser Pulvergröße röntgenographisch zu erfassen sein, wie weiter unten beim Nickel erörtert wird.

1) Vgl. P. P. Ewald, Kristallstruktur und Röntgenstrahlen, S. 303. Berlin 1923.

Eine Verschiebung der Interferenzstreifen war nicht nachzuweisen. Diese könnte ja eintreten, wenn passives Eisen sich mit einem Gase, Wasserstoff oder Sauerstoff, belädt, ähnlich wie eine Gittererweiterung bei dem mit Wasserstoff beladenen Pd nachzuweisen ist. Man kann aber aus dem Fehlen einer nachweisbaren Gittererweiterung nicht schließen, daß eine Gasabsorption überhaupt nicht vorhanden ist. Bei Palladium, das doch entschieden größere Mengen Wasserstoff absorbiert als es vielleicht Eisen tut, beträgt die maximale Gittererweiterung nur 3,5 Proz. Es kann also beim passiven Eisen eine Gittererweiterung so gering sein, daß sie röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen ist.

Nickel

Als zweites Metall wurde Nickel untersucht, auch dieses in Pulverform. Im Gegensatz zu Eisen wurde hier die elektrolytische Passivierung gewählt. Von allen Elektrolyten zeigte sich verdünnte Kalilauge am vorteilhaftesten. Bei Schwefelsäure, Chromsäure und Salpetersäure zeigte sich, daß das Nickel bei eintretender Erwärmung des Elektrolyten bald wieder aktiv wurde. Bei Kalilauge blieb es auch bei Erwärmung passiv, eine Beobachtung, die auch schon M. Le Blanc und Mario G. Levi¹⁾ gemacht haben. Das Nickelpulver wurde in kleine Leinenbeutelchen getan. In die Mitte des Pulvers ragte ein Nickeldraht, der die Zuleitung zur Spannungsquelle (220 V.) bildete. Als Kathode diente platinisiertes Platinblech. Durch einen Umschalter konnte die Anordnung mit einem Elektrometer verbunden und so das Potential des Nickels gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen werden. Das platinisierte Platinblech wurde zu diesem Zweck mit Wasserstoff umspült. Es zeigte sich folgendes.

Kurz nach Stromschluß stieg das Potential der Nickelanode auf +0,6 V. und blieb es auch trotz der nicht zu verhindernden Erwärmung des Elektrolyten. Nach Öffnen des Stromes sank das Potential allmählich im Verlauf von etwa einer $\frac{3}{4}$ Stunde auf +0,1 V. Nach 3 Stunden ungefähr war es auf -0,1 bis -0,2 V. gesunken. Das Nickel war also wieder aktiv geworden. Es hielt sich also 3 Stunden lang

1) M. Le Blanc u. Mario G. Levi, Boltzmann-Festschrift S. 193, 1904.

passiv. Nickel als Kathode geschaltet, ergab ein Potential von $-0,2$ bis $-0,3$ V. gegen Wasserstoff. Das so passivierte Nickelpulver wurde unter denselben Versuchsbedingungen, wie bei Eisen, zu dünnen Blättchen gepreßt, nochmal anodisch polarisiert und dann nach der Methode Bohlin geröntgt. Nach Verlauf der Aufnahmen, 3—4 Stunden, zeigte das Potential den Wert $+0,1$ V. gegen Wasserstoff an. Doch wurde das Nickel auch noch nach der Debye-Scherrer-Methode untersucht, wobei das Nickelpulver sich mit Kalilauge in Gummiröhrchen befand. Man vermeidet dabei das Pressen, gewinnt also dadurch an Zeit. Das passive Nickel wurde hier genau so wie das Eisen untersucht. Die Belichtungszeit dauerte hier nur 2—3 Stunden (20 MA., 20 V. und Eisenantikathode). Das Röntgenogramm ergab bei allen 15 Versuchen nur das reine Nickelgitter. Fig. 3, Taf. XXIII zeigt zwei Röntgenogramme des Nickels. Ebenso wie bei Eisen wurden auch die Oxyde NiO und Ni_2O_3 röntgenographisch untersucht und dann besonders die Stellen, wo Interferenzstreifen beider Oxyde liegen könnten, auf den Aufnahmen von passivem Nickel untersucht. Auch hier konnte kein Oxyd nachgewiesen werden.

In beiden Fällen, bei passivem Eisen und bei Nickel kann also keine Oxydschicht nachgewiesen werden; wenigstens nicht von einer Dicke von mehr als 10^{-7} cm. Folgende Überlegung soll dies zeigen. Nach P. Scherrer¹⁾ können röntgenographische Untersuchungen weitgehende Aufschlüsse über die Größe der einzelnen Kriställchen liefern. Die Breite der einzelnen Interferenzstreifen nimmt mit abnehmendem Kristalldurchmesser zu. Erst von einer Minimalgröße von 10^{-5} bis bis 10^{-6} cm an, kann man aus der Breite der Interferenzstreifen auf die Größe der einzelnen Kristalle schließen.

Die Breite der Streifen ist dann abhängig:

1. Von dem Verhältnis der Seitenlänge des Kristalls zur Wellenlänge.
2. Vom Winkel, unter dem die Interferenz auftritt. Je größer der Winkel, desto breiter werden die Interferenzen.

1) P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen (in Zeigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 394. 1920).

Scherrer untersuchte kolloidales Gold und fand für die kleinen Goldkriställchen eine Kantenlänge von $1,86 \cdot 10^{-7}$ cm. Die Halbwertsbreite, d. h. die Breite zwischen den Punkten, an denen die Intensität die Hälfte des Maximalwertes beträgt, beträgt für die Ebene 111 in diesem Falle bei Kupfer-K-Strahlung 3,6 mm. Eine dünne Schicht von 10^{-7} cm Dicke muß sich also nachweisen lassen, vorausgesetzt, daß ihre Gesamtmasse groß genug ist. Denn die Intensität einer Linie hängt ja natürlich davon ab, wieviel Ebenen an der Interferenz beteiligt sind. Ist der Radius des einzelnen Körnchens a , die Dicke der ringsherum gebildeten Schicht b , so ergibt eine einfache Rechnung für das Massenverhältnis des Körnchens zur gebildeten Hülle

$$\frac{m_a}{m_b} = c \cdot \frac{a^3}{3a^2b + 3ab^2 + b^3},$$

m_a = die Masse des primären Körnchens,

m_b = die der ringsherum gebildeten Schicht,

c bedeutet das Verhältniß beider Dichten d_a/d_b .

Mikroskopisch wurden nun die Größen des Eisenpulvers und des Nickelpulvers bestimmt. Es ergab sich als mittlerer Wert der beiden ein Durchmesser von 10^{-4} bis 10^{-5} cm. Nimmt man nun für a beide Werte, und für b 10^{-7} und 10^{-6} cm an, so ergeben sich folgende Massenverhältnisse.

$$a = 10^{-5} \text{ cm}, \quad b = 10^{-7} \text{ cm}, \quad m_a/m_b = c \cdot \frac{33}{1},$$

$$a = 10^{-4} \text{ cm}, \quad b = 10^{-7} \text{ cm}, \quad m_a/m_b = c \cdot \frac{333}{1},$$

$$a = 10^{-5} \text{ cm}, \quad b = 10^{-6} \text{ cm}, \quad m_a/m_b = c \cdot \frac{3}{1},$$

$$a = 10^{-4} \text{ cm}, \quad b = 10^{-6} \text{ cm}, \quad m_a/m_b = c \cdot \frac{33}{1}.$$

Um nun auch experimentell zu prüfen, ob etwa ein Massenverhältnis von 33:1 noch nachweisbar ist, wurden Nickel und Nickeloxydul im Massenverhältnis 50:1 zusammengemischt. Nachdem recht lange und intensiv durcheinander gerührt worden war, konnte mit dem bloßen Auge kein Unterschied mehr wahrgenommen werden. Mehrere Proben dieses so erhaltenen Gemisches wurden dann geröntgt. Es ergab sich nun, daß beide Gitter, sowohl das des Nickels, wie auch das des Nickeloxyduls, zu sehen waren. Das letztere war sogar recht gut und deutlich erkennbar. Die beiden Röntgenogramme, Fig. 4 auf Taf. XXIII, zeigen die beiden Gitter. Der erste Film

gibt eine Aufnahme von $\text{Ni} + \text{NiO}$ im unbestimmten Massenverhältnis. Hier wurde einfach NiO auf einem Ni -Draht gestrichen. Der zweite Film zeigt die beiden Gitter bei einem Massenverhältnis $\text{Ni}:\text{NiO} = 50:1$. Hätten sich bei Fe und bei Ni Oxydschichten gebildet, so müßten sie also bei einer Dicke von 10^{-7} cm erkennbar sein. Auch die Annahme, daß die Passivität durch eine Schicht eines bisher unbekannten Oxydes verursacht wird, dürfte damit hinfällig sein. Ebenso wie bei Eisen, war auch bei Nickel keine Verschiebung der Interferenzstreifen, die auf eine Gittererweiterung schließen läßt, nachweisbar.

Chrom

Als drittes passives Metall wurde Chrom untersucht. Chrom in Stücken, hergestellt nach Goldschmidt, bezogen von Heräus, wurde zu feinem Pulver gefeilt. Die Eisenfeilspäne wurden mit einem starken Magneten entfernt. Wie bei Nickel, wurde das Pulver in Leinwandbeutelchen getan und anodisch bzw. kathodisch polarisiert. Nachdem es dann zum Blättchen gepreßt und nochmals polarisiert worden war, wurde nach der Bohlinmethode eine Aufnahme gemacht. Chrom behält seine Passivität im Gegensatz zu den bisher untersuchten Metallen recht lange, es läßt sich nur durch kathodische Polarisation wieder völlig aktiv machen. Das Röntgenogramm ergab auch hier wieder das reine Chromgitter. Auch zeigte das kathodisch polarisierte Chrom röntgenographisch keinen Unterschied zum passiven, anodisch polarisierten. Vom Chrom wurden fünf Aufnahmen gemacht.

Zusammenfassung

Nach der Methode von Debye-Scherrer, z. T. auch nach der von Bohlin-Seemann wurde passiviertes, sehr feines Pulver von Eisen, Nickel und Chrom röntgenographisch untersucht. Es zeigen sich auf den Aufnahmen in keinem Falle die einem bekannten oder unbekannten Oxyd entsprechenden reinen Linien, sondern stets nur die der reinen Metalle, obwohl eine Oxydschicht von 10^{-7} cm Dicke Linien des Oxydes hätte ergeben müssen, und dann Nickelpulver im Gewichtsverhältnis 1:50 beigemischt, Nickeloxyd auch deutlich die Nickeloxydlinie

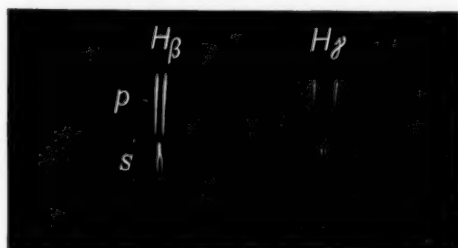
zeigte. Diese Untersuchungen sprechen daher gegen das Vorhandensein von festen Oxydschichten bei den genannten Metallen im passiven Zustande. Eine molekulare Schicht von Sauerstoff, welche nach Tammann¹⁾ die Passivität bedingt, indem die freien Valenzen des Metalles in seiner Oberfläche durch Sauerstoffatome abgesättigt werden, während das Metallgitter unverändert bleibt, kann durch röntgenographische Untersuchung natürlich nicht nachgewiesen werden.

Für die Untersuchung standen Mittel der Notgemeinschaft zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

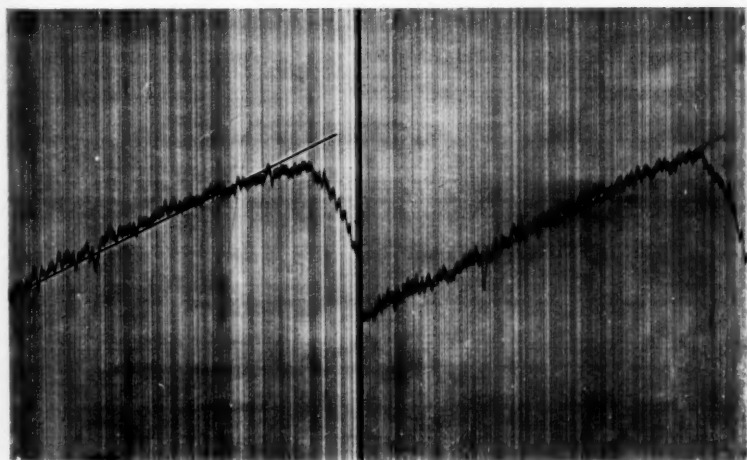
1) G. Tammann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 107. S. 104. 1919.

(Eingegangen 8. September 1927)



H_β, H_γ Feld 70000 Volt cm^{-1}

Fig. 1



Komponente 1 H_β Feld 70000 Volt cm^{-1} Komponente 2

Fig. 2



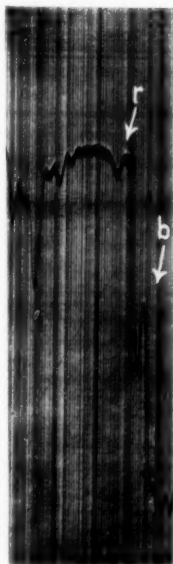


Fig. 4
N₂-Bande 4278 Å
(1 : 7,6)

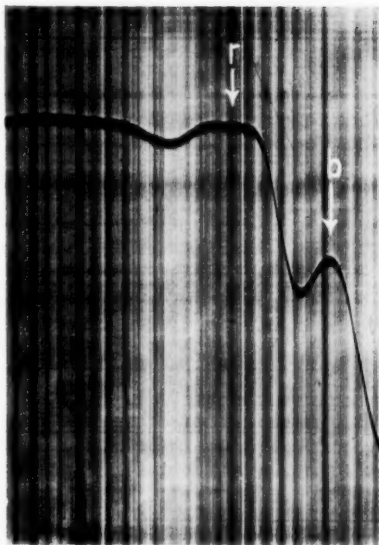


Fig. 5
N₂-Bande 4278 Å
(1 : 46,4)



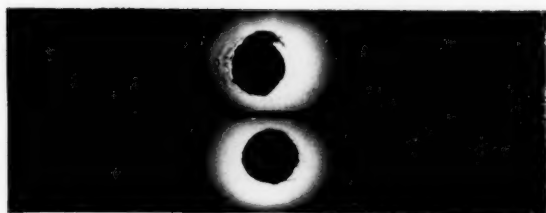


Eisen

aktiv

passiv

Fig. 2



Nickel

aktiv

passiv

Fig. 3



Ni + NiO

1 : 50

abgeblendet

NiO Ni NiO Ni

Fig. 4